Die elektromotorische Kraft der galvanischen Kette

$Pt(H_2) / HJ(m) [AgJ] / Ag$

im Temperaturbereich von 20 bis 200° C

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Häußermann

aus Neustadt/Orla

1965

8093

Die elektromotorische Kraft der galvanischen Kette

$Pt(H_2)/HJ(m)\,[AgJ]/Ag$

im Temperaturbereich von 20 bis 200 °C

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

W o l f g a n g H ä u ß e r m a n n

aus Neustadt/Orla

1 9 6 5

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1965

Dekan: Professor Dr. P. R o q u e t t e

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. K o r t ü m

2. Berichterstatter: Professor Dr. W. Rüdorff

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. G. K o r t ü m ,
Direktor des Instituts für
Physikalische Chemie der
Universität Tübingen

ausgeführt. Für die wertvollen Anregungen und die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit bin ich meinem verehrten Lehrer zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

Seite

I. Einleitung..... 5

II. Theoretischer Teil..... 8
A. Allgemeine thermodynamische Aussagen..... 8
B. Die Theorie von Debye und Hückel..... 9
C. Die Anwendung der Theorie auf die Kette $Pt(H_2)/HJ(m)\,[AgJ]/Ag$..... 12

III. Experimenteller Teil..... 16
A. Die Apparatur zur EMK-Messung bis 70 °C.... 16
1. Die Meßzelle..... 16
2. Thermostatisierung..... 16
3. Die Führung des Wasserstoffstroms..... 16
B. Die Apparatur zur EMK-Messung bis 200 °C... 17
1. Der Autoklav..... 17
2. Der Luftthermostat..... 19
3. Die Temperaturmessung..... 20
4. Präparation der Druckleitung..... 21
C. Die Elektroden..... 21
1. Die Wasserstoffelektroden..... 21
2. Die Silber-Silberjodid-Elektroden..... 22
D. Reinigung der Ausgangssubstanzen..... 23
1. Der Wasserstoff..... 23
2. Die Jodwasserstoffsäurelösung..... 23
E. Anordnung für die EMK-Messung..... 25
F. Die EMK-Messungen in der Bates-Zelle..... 25
1. Meßvorgang..... 25
2. Meßergebnisse..... 26
3. Fehlerabschätzung..... 30
G. Die EMK-Messungen im Autoklaven..... 32
1. Meßvorgang..... 32
2. Elektrodeneffekte bei höheren Temperaturen..... 33
3. Meßergebnisse..... 35
4. Fehlerabschätzung..... 40

Seite

IV. Thermodynamische Funktionen des Systems
$Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ 43
A. Das Standardpotential 43
B. Aktivitätskoeffizienten der Jodwasserstoffsäure 46
C. Diskussion 49

Literaturverzeichnis 52

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547608_0013

I. Einleitung

Die Größe der elektromotorischen Kraft (EMK) einer galvanischen Zelle, die sich mit Hilfe der Poggendorffschen Kompensationsmethode sehr genau bestimmen läßt, ist ein Maß für die Änderung der freien Enthalpie der der Stromlieferung zugrunde liegenden Reaktion. Damit lassen sich aus EMK-Messungen Aussagen über thermodynamische Beziehungen zwischen den Reaktionspartnern gewinnen, wie z.B. die Standardreaktionsarbeit oder die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe. Außerdem kann man bei Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Elektroden beispielsweise Löslichkeiten von Salzen, Reaktionsgleichgewichtskonstanten und Wärmekapazitäten ermitteln. Aus diesen Gründen wurde eine große Anzahl von EMK-Messungen durchgeführt, allerdings meistens bei Zimmertemperatur. Bei höheren Temperaturen sind solche Messungen wesentlich seltener. Dies liegt einmal daran, daß das Arbeiten bei hoher Temperatur und hohem Druck mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Zum anderen sind Elektrodenkombinationen, die bei höheren Temperaturen reproduzierbare Werte liefern, nicht sehr häufig.
Als recht brauchbar haben sich in diesem Bereich die Silber-Silberhalogenid-Elektroden in Kombination mit der Wasserstoffelektrode erwiesen. Die Wasserstoffelektrode wird nach einem Vorschlag von Nernst ganz allgemein als Bezugselektrode verwendet. Ihr Potential wird unabhängig von der Temperatur gleich Null gesetzt.
Am besten untersucht ist das System

$$Pt(H_2)/HCl(m)\,[AgCl]/Ag.$$

Diese galvanische Kette wurde in neuerer Zeit von R. Bates und V. Bower [6] zwischen 0 °C und 95 °C eingehend bearbeitet. Diese Autoren haben Messungen an über 100 Meßzellen durchgeführt und haben ihre Ergebnisse auch mit Messungen von E. Güntelberg [13], E. Roberts [40], W. Carmody [7], H. Harned und R. Ehlers [15], N. Anderson [2], D. Swinehart [43] und H. Harned und R. Paxton [16] kritisch

verglichen. Sie konnten das Standardpotential der Kette im angegebenen Temperaturbereich auf 0,04 mV reproduzierbar bestimmen. Durch R. Roychoudhury und Ch. Bonilla [42] und R. Greeley et al.[11] wurde der Temperaturbereich dieser Messungen auf 275 °C ausgedehnt.
Als weitere Silber-Silberhalogenid-Elektrode wurde die Silber-Silberbromid-Elektrode bis zur Temperatur von 200 °C untersucht und zwar von M. Towns, R. Greeley und M. Lietzke [45].
Im Gegensatz hierzu sind bei der galvanischen Kette

$$Pt(H_2)/HJ(m)\,[AgJ]/Ag$$

Untersuchungen bei höheren Temperaturen nicht bekannt. Solche Untersuchungen erscheinen aber deshalb reizvoll, weil Silberjodid wesentlich schwerer löslich ist als Silberchlorid und Silberbromid. Damit wird sich in diesem System bei höheren Temperaturen ein geringeres Diffusionspotential ausbilden als bei den beiden anderen Silber-Silberhalogenid-Elektroden. Gleichzeitig erübrigt sich eine Korrektur der Halogenidkonzentration in der Lösung, die wegen der Tendenz der Silberhalogenide zur Komplexbildung mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein kann.
Der Grund für die geringe Anzahl von Messungen mit der Silber-Silberjodid-Elektrode bei Zimmertemperatur mag die Instabilität der Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Sauerstoff sein. B. Owen, der die ersten Standardpotentiale der Ag-AgJ-Elektrode und zwar im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 40 °C veröffentlichte [38], wies bereits auf diese Tatsache hin. Er hat deshalb auch nicht in Jodwasserstoffsäurelösung gemessen, sondern das Standardpotential durch Messungen in neutraler, gepufferter Kaliumjodidlösung ermittelt. Vor Owen haben sich noch einige andere Autoren mit der Silber-Silberjodid-Elektrode beschäftigt, u.a. H. Taylor [44], A. Noyes und E. Freed [37], R. Gerke [10], J. Pearce und A. Fortsch [39], H. Harned [14], R. Gelbach [9] und R. Robinson [41]. G. Lincke [33] hat die Arbeiten von Owen aufgegriffen und zunächst versucht, in reiner Jodwasserstoffsäurelösung zu messen. Er konnte jedoch keine befriedigende Konstanz der gemessenen Potentiale

erzielen. Lincke arbeitete dann mit phosphatgepufferten Kaliumjodidlösungen und konnte auf diese Weise die Werte des Standardpotentials, die von Owen angegeben worden waren, reproduzieren und bis zur Temperatur von 60 °C erweitern.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand zunächst darin, direkte Messungen mit der Ag-AgJ-Elektrode in verdünnter Jodwasserstoffsäure durchzuführen. Es sollte ein neuer Versuch gemacht werden, die EMK der Kette $Pt(H_2)/HJ(m)\,[AgJ]/Ag$ unter weitgehendem Sauerstoffausschluß bei Temperaturen zwischen 20 °C und 70 °C in der üblichen Meßzelle [3] reproduzierbar zu messen. Falls dies möglich war, sollten die Messungen auf einen größeren Temperaturbereich und zwar möglichst bis 200 °C ausgedehnt werden. Aus dieser Aufgabenstellung ergab sich die Notwendigkeit, unter erhöhtem Druck im Autoklaven zu messen. Bei diesem Verfahren ist es nicht ohne weiteres möglich, mit der normalen Wasserstoffelektrode unter Wasserstoffspülung zu arbeiten. Dies ist grundsätzlich auch nicht erforderlich. Es genügt, die EMK unter definiertem Wasserstoffpartialdruck zu bestimmen, wobei man in Kauf nehmen muß, daß sich das Reaktionsgleichgewicht erheblich langsamer einstellt, als dies unter strömendem Wasserstoff der Fall ist.

Um die Standardpotentiale der Silber-Silberjodid-Elektrode und die Aktivitätskoeffizienten der verdünnten Jodwasserstoffsäure zwischen 20 °C und 200 °C zu ermitteln, waren Messungen bei verschiedenen Konzentrationen im angegebenen Temperaturbereich erforderlich.

II. Theoretischer Teil

A. Allgemeine thermodynamische Aussagen

Auf die theoretischen Grundlagen der Messungen soll im Folgenden nur kurz eingegangen werden. Ausführliche Darstellungen finden sich u.a. bei G. Kortüm [20] und bei A. Münster [36].

Zwischen der elektromotorischen Kraft E einer galvanischen Kette und der reversiblen Reaktionsarbeit ΔG der Reaktion, die bei der Stromlieferung abläuft, besteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = - n_e F E \; . \qquad (1)$$

Dabei bedeutet F das Faraday-Äquivalent und n_e die elektrochemische Wertigkeit der Reaktion, d.h. die Zahl der umgesetzten Faraday.

Die Abhängigkeit der EMK von Druck, Temperatur und Konzentration der Reaktionsteilnehmer ergibt sich aus der entsprechenden Abhängigkeit von ΔG. So gilt für die Konzentrationsabhängigkeit:

$$E = - \frac{\Delta G_o}{n_e F} - \frac{R \cdot T}{n_e F} \ln a_i^{\nu_i} \; . \qquad (2)$$

Dabei bedeuten die a_i die Aktivitäten aller in der Mischphase vorkommenden und an der Reaktion beteiligten Stoffe und die ν_i ihre Äquivalenzzahlen. Der konzentrationsunabhängige Term wird auch als Standard-EMK E_o der Kette bezeichnet. E_o hängt noch von Temperatur und Druck ab. Für Vergleichszwecke wählt man 25 °C als Standardtemperatur und 1 Atm. als Standarddruck. Die Aktivität a_i eines Ions ist wie folgt definiert:

$$a_i = m_i f_i \; . \qquad (3)$$

Da jedoch die Aktivität einzelner Ionen thermodynamisch nicht bestimmt ist, weil man nur insgesamt elektrisch neutrale Ionenkombinationen messen kann, wurde der mittlere Aktivitätskoeffizient $f_{\pm}^{\nu} = f_{+}^{\nu_+} \cdot f_{-}^{\nu_-}$ eingeführt. Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist dabei ein Maß für die

Wechselwirkung der geladenen Teilchen in der Lösung. Die Theorie dieser interionischen Wechselwirkung gründet sich auch heute noch im wesentlichen auf die von P. Debye und E. Hückel 1923 entwickelten Ansätze [8].

B. Die Theorie von Debye und Hückel

In der modellmäßigen Vorstellung, die der Debye-Hückel-Theorie zugrunde liegt, werden die Ionen als "Gas" betrachtet, welches sich in einem kontinuierlichen Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ befindet. Durch die Anreicherung von Ionen entgegengesetzten Vorzeichens um jedes einzelne Ion kommt die sog. "Ionenatmosphäre" zustande, die für die potentielle elektrostatische Energie der Lösung verantwortlich ist. Die Rechnung [21] führt zu folgender Darstellung des mittleren Potentials, das von der Ionenatmosphäre am Ort des Zentralions j erzeugt wird:

$$\bar{\Psi} = \frac{z_j e_o}{\epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \cdot \frac{e^{-\kappa a}}{r} \quad . \qquad (4)$$

a bedeutet dabei den Minimalabstand, auf den sich ein beliebiges Ion dem Zentralion j nähern kann und wird deshalb häufig als mittlerer Ionendurchmesser bezeichnet. κ^2 ist proportional der Konzentration, wie aus folgender Definition hervorgeht:

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi e_o^2}{\epsilon k T} \sum N_i \cdot z_i^2 \quad . \qquad (5)$$

Weiter bedeuten:

r = Abstand vom Mittelpunkt des Zentralions
N_i = Zahl der Ionen pro cm^3
z_i = Ladungszahl
e_o = Elementarladung
k = Boltzmannkonstante.

Gleichung (4) stellt die Grundlage der Debye-Hückel-Theorie dar, aus der sich alle durch die interionische Wechselwirkung bedingten thermodynamischen Größen von Elektrolytlö-

sungen ableiten lassen. Wie im einzelnen nicht näher ausgeführt werden soll, ergibt sich daraus folgende Beziehung für den mittleren Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln f_{\pm} = - \frac{e_o^2}{2 \epsilon kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} |z_+ z_-| \quad . \qquad (6)$$

Durch Einsetzen von κ aus Gleichung (5) und Umrechnen auf dekadische Logarithmen erhält man:

$$\log f_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| m^{1/2}}{1 + B a m^{1/2}} \quad . \qquad (7)$$

Dabei ist

$$A = \left(\frac{2 \pi N_L \rho}{1000} \right)^{1/2} \frac{e_o^3}{2{,}303 \, k^{3/2}} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} = \frac{1{,}8246 \cdot 10^6 \, \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}}$$

und

$$B = \left(\frac{8 \pi N_L e_o^2 \rho}{1000 \, k} \right)^{1/2} \frac{10^{-8}}{(\epsilon T)^{1/2}} = \frac{50{,}29 \cdot \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad .$$

(Für andere als 1,1-wertige Elektrolyte wäre anstelle der Konzentrationseinheit m die "Ionenstärke" nach Lewis und Randall in Gleichung (7) einzusetzen.)
Die Konstanten A und B gelten für die Konzentrationsangabe in Mol/kg Lösungsmittel. ρ ist die Dichte des Wassers. a ist in Å-Einheiten auszudrücken. N_L bedeutet die Loschmidtzahl. Für 1,1-wertige Elektrolyte ist außerdem $|z_+| = |z_-| = 1$.
In unendlich verdünnten Lösungen ist $B \, a \, m^{1/2}$ klein gegenüber 1, so daß man es in erster Näherung vernachlässigen kann. Dann wird aus Gleichung (7) das Debye-Hückelsche Grenzgesetz:

$$\log f_{\pm} = - A \, m^{1/2} \quad . \qquad (8)$$

Die experimentelle Erfahrung spricht dafür, daß dieses Grenzgesetz exakt gültig ist. (Neuere statistische Untersuchungen von J. Mayer [35] und von J. Kirkwood und J.

Poirier [19] haben die Gültigkeit des Grenzgesetzes in vollem Umfang bestätigt. Dieser Beweis erfordert indessen eine völlige Loslösung von den Ansätzen der Debye-Hückelschen Theorie.)

Für endliche Konzentrationen liefert Gleichung (7) in vielen Fällen gute Resultate. Der mittlere Ionendurchmesser a muß aber dabei als adjustierbarer Parameter behandelt werden, d.h. er wird den Messungen selbst entnommen. Bei einer Reihe von Elektrolyten können die experimentellen Ergebnisse bis zu Konzentrationen von 0,1 Mol/l mit a-Werten von 4 bis 5 Å befriedigend wiedergegeben werden. In gewissen Fällen liegen die Verhältnisse wesentlich ungünstiger, da man hier zur Anpassung an die experimentellen Daten a-Werte benötigt, die kleiner als die aus den Kristallgittern ermittelten Ionendurchmesser und manchmal sogar ≤ 0 sind. Daß sich die Messungen im allgemeinen durch Gleichung (7) bei niedrigen Konzentrationen gut wiedergeben lassen, beruht darauf, daß diese Gleichung einer nach dem zweiten Glied abgebrochenen Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen von $m^{1/2}$ entspricht:

$$- \log f_{\pm} = A\, m^{1/2} - B'\, m \,. \qquad (9)$$

Gleichung (9) vermag erfahrungsgemäß den Anfangsverlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten gut darzustellen, wenn man B' den Messungen selbst entnimmt. Um größere Konzentrationsbereiche zu erfassen, hat schon Hückel [18] die Erweiterung der Gleichung (7) durch ein in m lineares Zusatzglied vorgeschlagen, mit dem er die Konzentrationsabhängigkeit der DK berücksichtigen wollte:

$$- \log f_{\pm} = \frac{A\, m^{1/2}}{1 + B\, a\, m^{1/2}} - C\, m \,. \qquad (10)$$

Mit Gleichung (10) lassen sich die experimentellen Aktivitätskoeffizienten ausgezeichnet wiedergeben und zwar in einem größeren Konzentrationsbereich. Dies ist verständlich, da Gleichung (10) durch die Einführung eines weiteren

adjustierbaren Parameters C praktisch die Berücksichtigung des nächsten Gliedes der Reihenentwicklung (9) mit $m^{3/2}$ bedeutet; denn aus (10) folgt durch Entwicklung nach Potenzeh von $m^{1/2}$:

$$- \log f_{\pm} = A \left[m^{1/2} - (B\,a + C)\,m + B^2\,a^2\,m^{3/2} \right] . \qquad (11)$$

Da es sich herausgestellt hat, daß dem Zusatzparameter C keine bestimmte physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann, und auch die Definition des Ionengrößeparameters a etwas undurchsichtig ist, liegt es nahe, die Koeffizienten der Gleichung (11) zusammenzufassen und man erhält:

$$- \log f_{\pm} = A\,m^{1/2} - \beta\,m + \gamma\,m^{3/2} . \qquad (11a)$$

Dabei ist nur A theoretischen Ursprungs, während β und γ als adjustierbare Parameter behandelt werden müssen.
Für die Wiedergabe der Meßwerte durch Kurven, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt werden, eignet sich die Gleichung (11a) außerdem besser als Gleichung (10), da sich die Parameter durch Regressionsrechnung ermitteln lassen, während dies die Form der Gleichung (10) nicht erlaubt. Um im letzteren Fall die besten Werte von a und C zu gewinnen, muß nach der Methode von Bates und Bower [6] die Abhängigkeit der statistischen Variation der Punkte um die Kurve von ausgewählten Werten des Parameters a untersucht werden. Verschiedene Autoren [6,11,45] haben bei der Untersuchung der Kette $Pt(H_2)/HCl(m)[AgCl]/Ag$ diese Methode angewandt. Da die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit diesen Untersuchungen verglichen werden sollen, wurde für die Auswertung der Meßergebnisse das rechnerisch aufwendigere Verfahren mit Gleichung (10) als Grundlage benützt.

C. Die Anwendung der Theorie auf die Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$

In der galvanischen Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ läuft folgende Reaktion ab:

$$AgJ + 1/2\ H_2 + H_2O = Ag + H_3O^+ + J^- . \qquad (12)$$

Nach Gleichung (2) auf Seite 8 erhält man, da die Aktivitäten der in reiner Phase vorliegenden Stoffe definitionsgemäß gleich 1 zu setzen sind,

$$E = E_o - \frac{R\,T}{F}\,\ln\frac{a_{H_3O^+}\cdot a_{J^-}}{p_{H_2}^{1/2}}\,. \qquad (13)$$

Da die Standard-EMK E_o für den Wasserstoffpartialdruck 1 Atm. definiert ist, werden die gemessenen EMK-Werte gleich auf diesen Standarddruck umgerechnet und zwar im Bereich der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes nach der Beziehung:

$$E_{\,1atm} = E_p - \frac{R\,T}{2\,F}\,\ln p\,. \qquad (14)$$

Dabei ist der Druck p in Atm. einzusetzen.
Für den Bereich, in dem das ideale Gasgesetz nicht mehr gilt, muß anstelle des Partialdruckes p die Fugazität p^* des Wasserstoffs eingesetzt werden. Dies geschieht im vorliegenden Fall durch die Anwendung der empirischen Gleichung [25]

$$E_{\,1atm} = E_p - \frac{R\,T}{2\,F}\,[\ln p + 5{,}37\cdot10^{-4}\,(p-1) + 1{,}75\cdot10^{-8}\,(p^2-1)]\,. \qquad (15)$$

Diese Gleichung wurde bis 600 Atm. sehr genau bestätigt.

Der Partialdruck p des Wasserstoffs wird aus dem gemessenen Gesamtdruck durch Subtraktion des Dampfdruckes der Lösung gewonnen. Bei der Berechnung des Dampfdruckes muß die Dampfdruckerniedrigung durch den gelösten Stoff und bei höheren Drucken auch die Erhöhung des Dampfdruckes durch den äußeren Druck berücksichtigt werden.

Durch Kombination der Gleichung (2) auf Seite 8 mit Gleichung (10) und Umrechnen auf dekadische Logarithmen

erhält man:

$$E_t = E_{ot} - \frac{2 \cdot 2{,}30259\ RT}{F} \left[\log m - \frac{A\, m^{1/2}}{1 + B\, a\, m^{1/2}} + C\, m - \log (1 + 0{,}001\, M \nu\, m)\right] , \quad (16)$$

Der letzte Term der Gleichung (16) berücksichtigt die Verwendung von Kilogrammolaritäten als Konzentrationsmaß. Dabei ist M das Molekulargewicht des Wassers und ν die Anzahl der Ionen, in die der Elektrolyt zerfällt. Zur Vereinfachung von Gleichung (16) wird

$$\frac{2{,}30259\ R\ T}{F} = k_t$$

gesetzt und unter Zugrundelegung folgender Werte für die einzelnen Temperaturen berechnet:

$R = 8{,}3166 \cdot 10^7$ erg·Mol^{-1}·Grad^{-1}; $F = 96520$ abs. Coul.

Die DK ϵ des Wassers, die über die Konstanten A und B in Gleichung (16) eingeht, wurde aus den Tabellen von Landolt-Börnstein [26] entnommen. Sie folgt nach Åkerlöf [1] zwischen 100 °C und 370 °C folgender Beziehung:

$$\epsilon = 5321 \cdot T^{-1} + 233{,}76 - 0{,}9297 \cdot T + 1{,}417 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8{,}292 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 . \quad (17)$$

Formt man Gleichung (16) etwas um und setzt die Zahlenwerte ein, so erhält man:

$$E_{ot}' = E_{ot} - 2\, k_t\, C\, m = E_t + 2\, k_t \left[\log m - \frac{A\, m^{1/2}}{1 + B\, a\, m^{1/2}} - \log (1 + 0{,}036\, m)\right] . \quad (18)$$

Wie man sieht, hängt es von der Wahl des Ionengrößeparameters a ab, ob sich die Werte von E_{ot}' durch eine in m lineare Funktion mehr oder weniger gut annähern lassen. Zu große bzw. zu kleine Werte von a führen zu E_{ot}'-Werten, die auf einer gekrümmten Kurve zu liegen scheinen. Als Kriterium für die beste Wiedergabe der E_{ot}'-Werte durch

eine lineare Funktion kann die Standardabweichung dienen. Die mittlere Krümmung ist bei geringster Standardabweichung statistisch gesehen Null. Nach der so erfolgten Anpassung von a für die jeweilige Temperatur ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden der Wert des Standardpotentials E_{ot} und aus ihrer Steigung der entsprechende Wert des Parameters C. Dieses Verfahren ist in der Arbeit von Bates und Bower [6] ausführlich beschrieben.

III. Experimenteller Teil

A. Die Apparatur zur EMK-Messung bis 70 °C

1. Meßzelle

Die Meßzelle für die EMK-Messungen unter Atmosphärendruck wurde von Lincke übernommen und ist nach Angaben von Bates und Acree [3] gebaut. Der Aufbau der Zelle, die aus Jenaer Glas besteht und als Verbindungsstücke nur Glasschliffe enthält, ist bei Lincke [33] ausführlich beschrieben. In den beiden Zellhälften befinden sich je zwei Wasserstoffelektroden und zwei Silber-Silberjodid-Elektroden. Durch die paarweise Anordnung lassen sich die Einflüsse der Elektrodenbeschaffenheit leichter kontrollieren.

2. Thermostatisierung

Die Meßzelle befindet sich zusammen mit einem Sättiger [33], der die Aufgabe hat, den strömenden Wasserstoff bei der entsprechenden Temperatur mit Wasserdampf zu beladen, in einem Wasserthermostaten. Die Zelle taucht so weit ein, daß der Spiegel der Meßlösung ca. 2 cm unter dem Wasserspiegel liegt. Die Temperaturkonstanz der Meßflüssigkeit ist dann besser als 0,05 °C. Die Temperaturänderungen werden laufend mit Hilfe von Thermoelementen, die unmittelbar an der Meßzelle angebracht sind, kontrolliert. Die Temperatur wird mit einem Quecksilberthermometer auf 1/10 °C genau gemessen.

3. Die Führung des Wasserstoffstroms

An der Wasserstoffflasche befindet sich ein Druckminderer, der es erlaubt, den Sekundärdruck zwischen 0 und 200 mm Wassersäule einzustellen. Der Wasserstoffstrom wird über das Vorratsgefäß und den Sättiger, der gleichzeitig für den Temperaturangleich sorgt, von unten in den Teil der Meßzelle geführt, der die Wasserstoffelektroden enthält.

Die Austrittsdüse unter den Elektroden hat einen Durchmesser von 2 mm. Zur Dosierung der Meßflüssigkeit ist noch eine weitere Wasserstoffleitung vorgesehen, die im Nebenschluß zum Vorratsgefäß liegt. Dadurch ist es möglich, einen im Vorratsgefäß zurückgebliebenen Teil der Meßlösung durch Zugabe von bidestilliertem Wasser zu verdünnen und für eine weitere Messung zu verwenden. Der Wasserstoff sammelt sich im Dom über den Wasserstoffelektroden und gelangt von dort durch eine Waschflasche mit Silikonöl, die ein Eindringen von Sauerstoff in die Meßzelle bei stockendem Wasserstoffstrom verhindert, ins Freie. Alle vier Elektroden befinden sich etwa 6 cm unter dem Spiegel der Meßflüssigkeit, so daß überall an den Elektroden derselbe Wasserstoffpartialdruck herrscht.

B. Die Apparatur zur EMK-Messung bis 200 °C

1. Der Autoklav

Für die Messungen bei höheren Temperaturen wird folgende Anordnung verwendet. Die Meßzelle, ein Quarzbecherglas von 100 ml Inhalt, befindet sich in einem Autoklaven aus Nickelstahl (E 172 Fernico) mit einem effektiven Volumen von 430 ml. Mantel und Boden des zylindrischen Gefäßes haben eine Wandstärke von je 20 mm, der Deckel ist 35 mm stark. Er wird mit 8 Schrauben M 22 aus Chrom-Molybdän-Stahl (24 CrMo 5 MC 30) mit dem Gefäß verbunden. Der zugelassene Betriebsdruck des Autoklaven beträgt 250 atü bei einer Maximaltemperatur von 250 °C. Das Druckgefäß war ursprünglich mit 0,15 mm starker Goldfolie ausgekleidet. Als druckfeste Durchführungen waren vier Konusse vorgesehen, in die vier Quarzschliffe eingepaßt waren, welche die Elektroden trugen. Die Konusse waren ebenfalls mit Gold ausgekleidet. In der Prüfung bei Zimmertemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 100 atü stellte sich heraus, daß die Goldauflage an den Dichtungsstellen (Konusse und Deckeldichtung) eine absolute Dichtigkeit verhinderte. Außerdem gelangte der Wasserstoff zwischen die Goldfolie und die Autoklavenwand. Aus diesen Gründen wur-

de die Goldauskleidung wieder entfernt und damit die Berührung des Wasserdampfes mit dem Nickelstahl in Kauf genommen.

Zur Prüfung der Temperaturfestigkeit der Durchführungen wurden zwei Quarzelektroden in den Autoklaven eingesetzt und dieser auf 200 °C erhitzt. Beim Abkühlen wurden die Quarzschliffe infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Quarz und Nickelstahl beschädigt und damit undicht. Als eine weitere Möglichkeit zur druckfesten Durchführung boten sich Zündkerzen an. Wegen der Enge des zur Verfügung stehenden Raumes wurden Flugzündkerzen P-5 der Firma Champion mit einem Gewinde M 12 x 1,25 verwendet, deren Gegenelektrode abgenommen worden war. Zur einwandfreien und temperaturbeständigen Druckdichtung wurden die Dichtungsflächen der Zündkerzen leicht nach innen abgeschrägt. Als Dichtungen dienen 0,2 mm starke Teflonringe. Die Abschrägung der Zündkerzen verhindert ein Wegfließen des Teflons bei höheren Temperaturen und verringert gleichzeitig die Größe der dichtenden Flächen. Die Zündkerzen selbst sind nicht vollständig wasserstoffdicht. Mit Hilfe von Teflonkleber CHS der Firma Carl Huth und Söhne, Bietigheim, konnten dieselben zumindest zeitweilig völlig abgedichtet werden.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, die in den wesentlichen Abmessungen maßstabsgetreu ist, befinden sich im Deckel des Autoklaven noch zwei Öffnungen mit je 6 mm Durchmesser. Eine Öffnung ist durch die Druckleitung aus Stahl mit der Wasserstoffflasche verbunden. Die andere Öffnung dient als Einfüllöffnung und ist mit einer Schraube M 20 verschlossen. An der Einfüllöffnung und an den Verbindungsstellen der Druckleitung werden Kupferdichtungen verwendet. In der Druckleitung befindet sich ein wassergefülltes Manometer aus V 4 A Stahl mit einem Anzeigebereich von 2 bis 100 Atm. und ein Durchgangsnadelventil, ebenfalls aus V 4 A Stahl. Zwischen letzterem und der Wasserstoffflasche ist noch ein Auslaßventil angebracht.

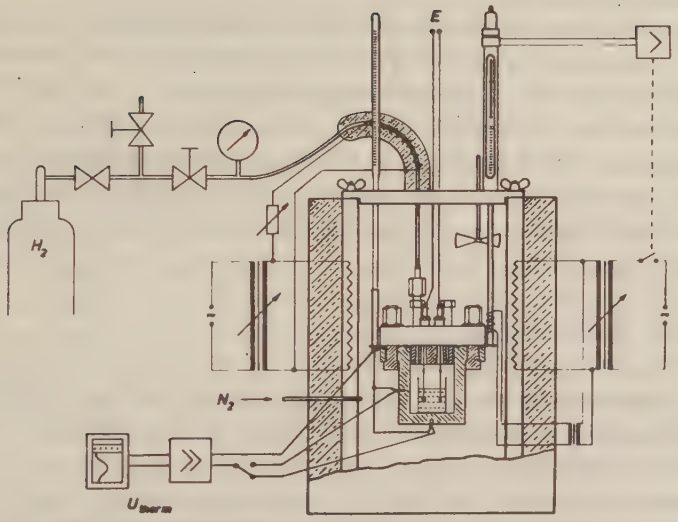

Abb. 1. Apparatur zur EMK-Messung bis 200 °C.

2. Der Luftthermostat

Zur Heizung des Autoklaven dient ein glaswolleisolierter Luftthermostat (siehe Abb. 1). Thermostatendeckel und Autoklav sind gemeinsam an einem Gerüst aufgehängt, das gleichzeitig als Widerlager für den Thermostatenaufzug dient. Die Aufhängevorrichtungen, das Gerüst aus Winkelschienen und der Aufzug sind in Abb. 1 nicht dargestellt. Der Thermostat ist mit zwei unabhängig voneinander regulierbaren Heizungen versehen (Zweipunktregelung der Temperatur). Eine Heizung dient als Grundheizung und wird mit konstanter Spannung versorgt. Die zweite Heizung wird von einem Kontaktthermometer geschaltet. Da die Zeit zwischen dem Einsetzen der Regelheizung und dem Ansprechen des Kontaktthermometers wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft zu groß ist, wird am Kontaktthermometer eine kleine Zusatzheizung angebracht, die zusammen mit der Regelheizung geschaltet wird. Damit wird die

Totzeit des Systems wesentlich verringert [46]. Am Deckel des Thermostaten ist ein regelbarer Rührmotor angebracht. Eine Luftschraube im Innern des Thermostaten sorgt für die Luftumwälzung.
Die einzelnen Heizungen und Regeleinrichtungen müssen für jede Temperatur so einreguliert werden, daß die Temperaturschwankungen im Thermostaten minimal und die Heiz- und Abkühlzeiten etwa gleich lang sind. Ein Heizzyklus dauert dann 40 bis 60 Sekunden. Die Temperaturschwankungen an einem, dem Luftstrom ausgesetzten Thermoelement betragen ca. 0,1 °C, während sie im Innern des Autoklaven maximal 0,02 °C erreichen.

3. Die Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung werden vom Hersteller (Dr. Siebert & Kühn, Oberkaufungen/Kassel) geeichte Thermometer mit 1/10 °C Einteilung und 30 cm Schaftlänge verwendet. Der Thermometerschaft befindet sich vollständig im Thermostaten. Die Thermometer haben Meßbereiche von jeweils 50 °C und werden während der Messungen nach Bedarf gewechselt. Das Thermometergefäß wird in einer Kupferhülse geführt, die mit dem Autoklaven wärmeleitend verbunden ist. An dieser Kupferhülse ist die Gegenstelle für ein System von Thermoelementen angebracht, die zur Temperaturmessung an verschiedenen Stellen des Autoklaven und in der Luft im Thermostaten verwendet werden. Die Thermoelemente bestehen aus 0,2 mm starkem Eisen- bzw. Konstantandraht. Die Meßstellen sind punktgeschweißt. An vier verschiedenen Stellen des Autoklaven befinden sich 10 mm tiefe Löcher mit ca. 2,5 mm Durchmesser, in die teflonisolierte Stahlstifte eingeführt sind. An diese sind die Meßstellen der Thermoelemente angeschweißt. Die Thermospannungen werden mit einem registrierenden Microvoltmeter der Firma Keithley Instruments gemessen.
Die aufgetretenen Thermospannungen lagen zwischen einigen Microvolt und 150 Microvolt. In einem Vorversuch wurde die Temperaturdifferenz zwischen den für den Hauptversuch installierten Meßstellen am Autoklaven und einer Meßstelle im Innern desselben, die in Silikonöl eintauchte, gemessen.

Sie betrug bei 100 °C 0,1 °C und erreichte bei 200 °C maximal 0,3 °C. Bei den eigentlichen Versuchen wurde der Autoklav in Temperaturschritten von ca. 20 °C hochgeheizt. Von der Regelung der Heizung bis zum Erreichen des neuen thermischen Gleichgewichts vergingen ca. 3 Stunden.

4. Präparation der Druckleitung

In die Druckleitung ist zwischen Nadelventil und Thermostat eine Kupferkapillare mit einer lichten Weite von 1 mm eingezogen, durch die der Wasserstoff einströmen kann. In den Hohlraum zwischen Kapillare und Wand der Druckleitung wurde vor Beginn der Versuche Wasser destilliert, so daß dieses Volumen nicht mehr zur Kondensation von Flüssigkeit aus der Meßlösung zur Verfügung stand. Außerdem ist um die Druckleitung oberhalb des Thermostaten noch eine Heizung, bestehend aus zwei Lötkolbenpatronen, gelegt. Sie ist immer auf höherer Temperatur als der Thermostat und dient dazu, die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas im Raum um die Kapillare so festzulegen, daß ein Heruntertropfen von Flüssigkeit aus der Druckleitung in den Autoklaven ausgeschlossen ist.

C. Die Elektroden

1. Die Wasserstoffelektroden

Die Wasserstoffelektroden wurden nach folgender Vorschrift hergestellt [4]. 1 cm^2 Platinblech von ca. 0,1 mm Stärke wird mit 0,4 mm dickem Platindraht durch Punktschweißung verbunden. Für die Elektroden, die zu Messungen in der Bates-Zelle dienen, wird der Platindraht in ein Glasrohr von 5 mm äußerem Durchmesser und ca. 14 cm Länge eingeschmolzen, das am oberen Ende einen Glasschliff trägt. Die Elektroden für die Messungen im Autoklaven bestehen nur aus dem Platinblech und dem ca. 6 cm langen Platindraht und werden am oberen Ende mit einer Muffe aus Gold versehen, in die ein 1 mm-Gewinde geschnitten ist. Als Verbindung zwischen Goldmuffe und Mittelelektrode der

Zündkerze dient ein teflonüberzogener Kupferdraht. Zur Befestigung dieses Drahtes ist in die Mittelelektrode ebenfalls ein 1 mm-Gewinde geschnitten, wie auch auf beide Enden des Verbindungsdrahtes.
Zur Reinigung werden die neuen Elektroden kurz in eine ca. 60 °C warme Lösung von 3 Teilen conc. Salzsäure p.a. und 1 Teil conc. Salpetersäure p.a. in 4 Teilen bidestillierten Wassers getaucht. Diese Reinigungslösung wird auch zum Weglösen des Platinmohrs von den gebrauchten Elektroden verwendet. Nach diesem Vorgang werden die Elektroden gut mit bidestilliertem Wasser gespült und in einer Alkoholflamme ausgeglüht. Als Platinierungslösung dient Platin(IV)chlorwasserstoffsäure p.a. von Merck, die auf einen Platingehalt von ca. 2 % verdünnt wird und der pro 1 Gramm Platin ca. 50 mg Bleiacetat p.a. beigefügt werden. Die zu platinierende Elektrode wird nun als Kathode geschaltet. Als Gegenelektrode dient eine gleichartige Platinelektrode. Durch 3 minütige Elektrolyse bei einem Strom von 200 mA wird Platinmohr auf der Wasserstoffelektrode abgeschieden. Wird die Platinierungslösung mehrmals verwendet, so sollte ihr Platingehalt nicht unter 1 % absinken. Als Kriterium für die Güte der Platinierung kann die Oberflächenbeschaffenheit der fertigen Elektrode gelten. Die Oberfläche soll ganz gleichmäßig aussehen und tiefschwarz sein. Die fertigen Elektroden werden in sauerstofffreiem bidestilliertem Wasser aufbewahrt.

2. Die Silber-Silberjodid-Elektroden

Die verwendeten Silber-Silberjodidelektroden sind vom sog. thermisch-elektrolytischen Typ. Sie wurden folgendermaßen präpariert [5]. Als Träger der Silber-Silberjodidschicht dient eine Spirale von ca. 7 mm Länge und ca. 2 mm Durchmesser aus 0,5 mm starkem Platindraht. Der Aufbau der Elektroden ist sonst analog dem der Wasserstoffelektroden. Der Platindraht wird ebenfalls in der dort angegebenen Weise gereinigt. Auf die Spirale wird eine dicke Paste von Silberoxid und Wasser gebracht. Das Silberoxid wird aus einer Silbernitratlösung (Merck p.a.)

mit einem Unterschuß von Natriumhydroxid (Merck p.a.) ausgefällt und anschließend 30 mal mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Die mit der Paste beschichteten Elektroden werden im Muffelofen auf ca. 500 °C erhitzt und verbleiben dort bis die Silberschicht vollständig weiß ist. Dieser Vorgang wird ein-bis zweimal wiederholt. Dann werden die Elektroden als Anoden in 1 molarer Kaliumjodidlösung der Elektrolyse unterworfen. Als Kathode dient ein Platindraht. Die Elektrolyse dauert zwei Stunden bei einem Stromfluß von 1,5 mA. Anschließend werden die Elektroden in bidestilliertem, sauerstofffreiem Wasser aufbewahrt. Nach frühestens 24 Stunden Alterung sind die Elektroden verwendungsfähig. Die Oberfläche der Elektroden ist weißlich grau, zuweilen auch dunkelgrau und soll vor grellem Licht geschützt werden. Die für die Messungen verwendeten Elektroden stimmten in ihrem Potential auf 0,1 mV überein.

D. Reinigung der Ausgangssubstanzen

1. Der Wasserstoff

Der Wasserstoff wurde von der Firma Knapsack-Griesheim, Stuttgart, in der Qualität Wasserstoff-Spezial (nachgereinigt) mit einem H_2-Gehalt von 99,99 % bezogen. Der Sauerstoffgehalt liegt unter 10 ppm. Diese Werksangaben konnten massenspektrometrisch überprüft und bestätigt werden. Trotz dieses geringen Sauerstoffgehalts wurde im Falle der Messungen unter Atmosphärendruck der Wasserstoffstrom über eine Säule von BTS-Katalysator, ein hochaktiver Kupferkatalysator der Firma BASF, Ludwigshafen(Rhein), geleitet. Die Temperatur des Katalysators wurde auf 60 °C gehalten.

2. Die Jodwasserstoffsäurelösung

Bei der Herstellung und beim Umgang mit den Meßlösungen muß auf peinlichen Sauerstoffausschluß geachtet werden. Es wurden nur Glasschliffapparaturen verwendet. Die Schliffe werden mit Vakuum-Silikon-Schliffett der Dow

Corning Corporation gedichtet. Dieses Schliffettist zwischen - 40 °C und + 200 °C beständig und praktisch wasserunlöslich. Eine Beeinflussung der Messungen durch Berührung der Meßlösungen mit dem Schliffett konnte nicht beobachtet werden.

Als Ausgangssubstanz für die Meßlösungen dient conc. Jodwasserstoffsäure p.a. (Riedel de Haen). Die Säure ist durch gelöstes Jod braun gefärbt. Sie wird in einer Glasapparatur unter Stickstoff nach vorheriger Reduktion des Jods mit wenig unterphosphoriger Säure p.a. (Riedel de Haen) destilliert. Der Vorlauf, der bis zum Erreichen des azeotropen Punktes (127 °C) überdestilliert, wird verworfen. Das azeotrope Gemisch wird in eine Vorlage kondensiert, die so viel bidestilliertes Wasser enthält, daß ein Mischungsverhältnis Azeotrop-Wasser von 1 zu 5 erreicht wird. Dabei erhält man eine ca. 2 molare Jodwasserstoffsäurelösung.

Zur Entnahme der Stammlösung aus dem Vorratsgefäß benützt man zweckmäßigerweise einen Wägekolben, an dem sich unten ein Ausfluß mit einem Hahn und oben zwei Zuflüsse mit je einem Hahn befinden. Damit hat man die Möglichkeit,die Flüssigkeiten unter einem Gegenstrom von Stickstoff einzufüllen. Der beim Bereiten der Stammlösungen und auch beim Destillieren verwendete Stickstoff-Spezial (nachgereinigt) stammt ebenfalls von der Firma Knapsack-Griesheim und enthält weniger als 1 ppm Sauerstoff.

Die Stammlösungen, sowie teilweise auch die Meßlösungen, wurden jodometrisch analysiert [34]. Der mittlere Analysenfehler betrug 0,3 %. Es wurde in allen Fällen mit Kilogrammolaritäten gerechnet, da m nicht von der Temperatur der Lösung abhängt.

Der Gehalt der Meßlösungen an Jodwasserstoffsäure wird durch Einwiegen der Stammlösungen und des bidestillierten Wassers bestimmt. Die Konzentrationen der Stammlösungen werden so gewählt, daß die Einwaage an Stammlösung wenigstens 500 mg beträgt. Vor der Verdünnung wird die Luft aus dem bidestillierten Wasser durch Spülen mit Stickstoff verdrängt.

E. Anordnung für die EMK-Messung

Zur EMK-Messung dient ein Kompensator der Firma Otto Wolff, Berlin, mit einem Meßbereich zwischen 10^{-5} und 1,5 Volt. Als Nullinstrument wird ein Lange-Multiflex-Galvanometer MGF 1 a (Empfindlichkeit 8 x 10^{-9} A/mm) verwendet. Die Vergleichsbatterie und das Weston-Normalelement werden in einem Thermostaten auf 20 °C ± 0,1 °C gehalten. Die EMK wird außerdem noch mit einem Schwingkondensator-Meßverstärker FH 56 der Firma Frieseke & Hoepfner, Erlangen, gemessen und laufend registriert. Der Eingangswiderstand dieses Gerätes beträgt ca. 5 x 10^{15} Ohm. Es ermöglicht Spannungsmessungen bis herab zu 0,1 mV. Durch eine eingebaute Kompensationsschaltung kann die zu messende Spannung bis auf einen Rest von 10 mV kompensiert werden.

F. Die EMK-Messungen in der Bates-Zelle

1. Meßvorgang

Vor dem Einfüllen der Meßlösungen wird die Apparatur gründlich mit Wasserstoff gespült. In das zwischen Wasserstoffflasche und Sättiger außerhalb des Thermostaten befindliche Vorratsgefäß wird nun aus dem Wägekolben unter einem Gegenstrom von Wasserstoff die Meßflüssigkeit eingefüllt und anschließend mit Wasserstoff in den Sättiger und die Meßzelle übergedrückt. Nach dem Temperaturangleich wird die Messung begonnen. Durch die laufende Registrierung der EMK mit dem Schwingkondesator-Meßverstärker können bequem Aussagen über die Einstellgeschwindigkeit und die Konstanz des Potentials bei der jeweiligen Temperatur gewonnen werden. Die eigentlichen Meßpunkte wurden an der Wolff-Brücke abgelesen.
Bis zur Einstellung eines relativ konstanten Potentials (± 0,2 mV) vergingen mehrere Stunden. Es wurde im allgemeinen in Schritten von ca. 10 °C hochgeheizt und bis zur endgültigen Ablesung 4 bis 5 Stunden gewartet. Auf

diese Weise konnten pro Tag drei Meßpunkte gewonnen werden. Nach der Ablesung bei 70 °C wurde wieder auf ca. 25 °C abgekühlt und der abgelesene EMK-Wert ebenfalls notiert. Er stimmte mit dem Anfangswert der Messung auf ca. 0,2 mV überein. Im Gegensatz zu anderen Autoren[33,39] konnte eine Einstellzeit für das jeweilige Potential, die länger als einige Stunden dauerte, nicht beobachtet werden. Zur Kontrolle der Elektroden wurde auch das Potential der gleichartigen Elektroden gegeneinander in regelmäßigen Abständen gemessen. Es lag im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,10 mV, in Ausnahmefällen war es auch größer. Durch diese Messungen und durch das Vertauschen der Polung eines Elektrodenpaares am Schwingkondensator-Elektrometer konnte die Erdungsfreiheit des Systems sowie das Fehlen von vagabundierenden Thermospannungen überprüft werden.
Eine Abhängigkeit der EMK von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs trat nicht auf, soweit diese in den Grenzen von 0 bis 3 Blasen pro Sekunde variiert wurde. Im Hinblick auf die geplanten Messungen im Autoklaven wurde eine Messung unter geringem Wasserstoffüberdruck, d.h. ohne Wasserstoffstrom, vorgenommen. Dabei blieb das Potential über 24 Stunden auf $\pm$ 0,4 mV konstant.

2. Meßergebnisse

Abb. 2 zeigt den Verlauf der gemessenen EMK-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Meßpunkte wurden vor der Eintragung in das Diagramm mit Hilfe der Beziehung (14) auf Seite 13 auf den Wasserstoffpartialdruck 1 Atm. korrigiert. Der Wasserstoffpartialdruck wurde aus dem Luftdruck, dem Dampfdruck der Lösung, der Eintauchtiefe der Elektroden [17] und der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Absperrflasche ermittelt. In Tabelle 1 sind die ausgeglichenen EMK-Werte in Abständen von 10 °C, wie sie aus den Kurven der Abb. 2 entnommen wurden, eingetragen. Sie sollen im Folgenden den Auswertungen zugrunde gelegt werden.
Die Standardpotentiale E_{ot} der galvanischen Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ werden nach Gleichung (18) berechnet.

Wie im theoretischen Teil schon erwähnt wurde, muß zuerst der Ionengrößeparameter a nach dem Verfahren von Bates und Bower aus den Messungen selbst berechnet werden. Nach dieser Methode wurde a im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 70 °C zu 5 ± 1 Å bestimmt.

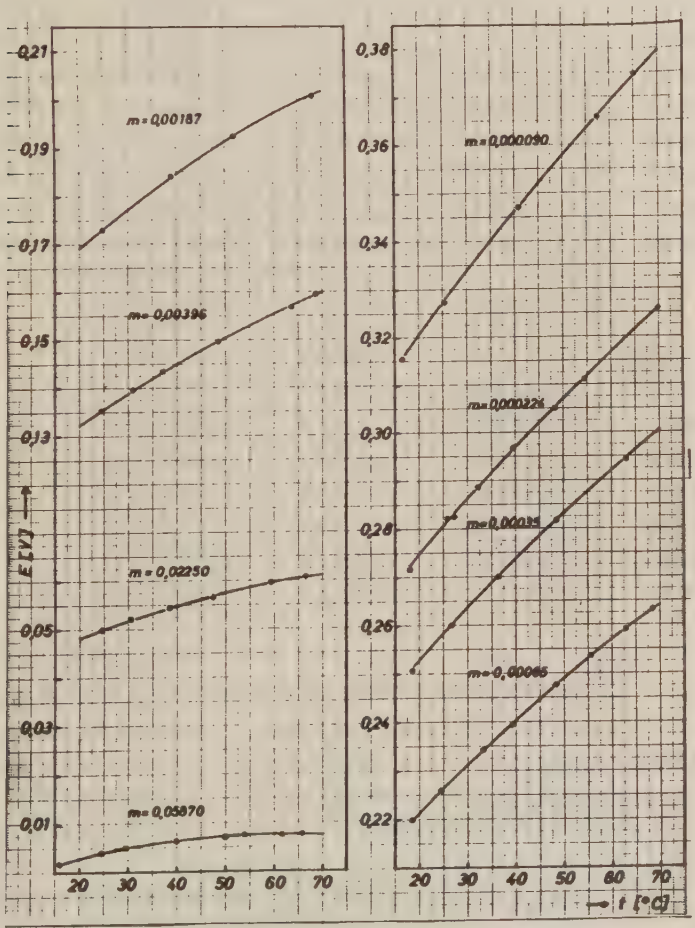

Abb. 2. EMK der Kette Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag als Funktion von Temperatur und Konzentration.

Tabelle 1

Ausgeglichene EMK-Werte zwischen 20 °C und 70 °C in Volt.

m	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{40}
0,000090	0,32080	0,32710	0,33375	0,34595
0,000224	0,27495	0,28070	0,28610	0,29690
0,00035	0,25280	0,25830	0,26380	0,27370
0,00065	0,22140	0,22660	0,23135	0,24010
0,00187	0,16920	0,17310	0,17710	0,18425
0,00396	0,13230	0,13570	0,13890	0,14495
0,02250	0,04820	0,05010	0,05175	0,05480
0,05870	0,00260	0,00400	0,00490	0,00620

m	E_{50}	E_{60}	E_{70}
0,000090	0,35760	0,36895	0,37960
0,000224	0,30690	0,31680	0,32625
0,00035	0,28300	0,29210	0,30070
0,00065	0,24880	0,25690	0,26400
0,00187	0,19100	0,19710	0,20235
0,00396	0,15050	0,15540	0,15990
0,02250	0,05740	0,05970	0,06100
0,05870	0,00710	0,00760	0,00740

Mit a = 5 Å wurden aus Gleichung (18) die E_{ot}'-Werte für die gewählten Temperaturen bestimmt. Sie sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen. Durch Regressionsrechnung wurde dann aus diesen Punkten der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate (E_{ot}) und die Steigung dieser Geraden ermittelt [47]. Aus der Steigung lassen sich die Werte für den Parameter C errechnen.

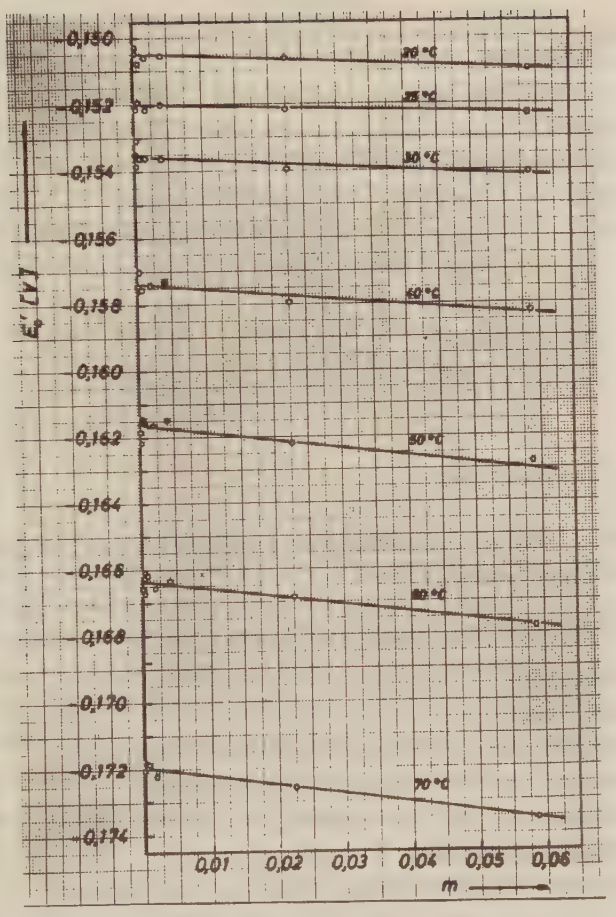

Abb. 3. Darstellung von E_{ot}' als Funktion der Konzentration für verschiedene Temperaturen.

In Tabelle 2 sind die Standardpotentiale E_{ot} zusammen mit ihrem statistischen Fehler σ und den zugehörigen Werten des Parameters C aufgeführt.

Tabelle 2
Standardpotential der Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$.

t [°C]	E_{ot} [Volt]	σ [mV]	C
20	- 0,15048	0,06	0,064
25	- 0,15204	0,03	0,034
30	- 0,15355	0,10	0,083
40	- 0,15739	0,09	0,126
50	- 0,16165	0,09	0,182
60	- 0,16636	0,10	0,178
70	- 0,17195	0,07	0,196

3. Fehlerabschätzung

Der Maximalfehler der Meßwerte setzt sich aus folgenden Einzelfehlern zusammen:

$$\Delta E = f_M + f_K + f_t + f_p + f_{El} + f_D \cdot$$

Dabei bedeuten:
f_M = Meßfehler
f_K = Fehler aus der Konzentrationsbestimmung
f_t = Fehler aus der Temperaturbestimmung
f_p = Fehler aus der Bestimmung des Wasserstoffdrucks
f_{El} = Elektrodenfehler
f_D = Diffusionspotential

f_M:
Die Genauigkeit der Spannungsmessung hängt von der Güte der Meßbrücke und von der Genauigkeit des Normalelements ab. Da es sich um eine fünfstellige, geeichte Brücke handelt, kann der maximale Brückenfehler zu 0,02 mV angenommen werden. Beim Vergleich zweier Normalelemente ergab sich eine Differenz von 0,3 mV. Da die gemessenen Spannungen, wie sich aus Abb. 2 ergibt, zwischen 0 und 380 mV variieren, resultiert hieraus ein Maximalfehler von 0,11 mV.

f_K:

Der relative Analysenfehler bei der Einstellung der Stammlösungen betrug $3 \cdot 10^{-3}$. Durch die Verdünnung kommt noch ein relativer Fehler von $2 \cdot 10^{-4}$ hinzu, der sich aus dem Wiegefehler der Stammlösung ($1 \cdot 10^{-4}$) und dem Verdunstungsfehler beim Verdünnen der Stammlösung durch strömenden Wasserstoff ($1 \cdot 10^{-4}$) zusammensetzt. Der maximale relative Konzentrationsfehler ist damit $3{,}2 \cdot 10^{-3}$. Durch Differentiation der Beziehung $E = 2\, k_t \log m$ erhält man

$$\frac{dE}{dm} = 2\, k_t\, m^{-1} \log e \quad \text{und} \quad \Delta E = 2\, k_t \frac{\Delta m}{m} \log e\,.$$

Für 20 °C errechnet sich daraus f_K zu 0,16 mV und für 70 °C zu 0,18 mV.

f_t:

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, beträgt die maximale Änderung der EMK mit der Temperatur 1 mV pro Grad, die mittlere Änderung etwa 0,5 mV pro Grad. Da die Temperatur auf 0,05 °C konstant gehalten wurde, betragen die von der Temperaturänderung herrührenden Schwankungen maximal 0,05 mV. Die Temperatur selbst ist auf 0,1 °C genau bekannt, so daß auch die systematische Abweichung nicht größer als 0,1 mV ist.

f_p:

Für die Druckkorrektur wurde der Barometerdruck auf $\pm$ 1 mm Hg genau gemessen. Aus dem Temperaturfehler von 0,1 °C ergibt sich noch eine Unsicherheit in der Bestimmung des Wasserdampfdruckes von maximal 1 mm Hg bei 70 °C. Auch die Genauigkeit der Korrektur, die aus der Eintauchtiefe der Elektroden und der Höhe der Flüssigkeitssäule im Absperrventil folgt, sei mit etwa 1 mm Hg angenommen. Differentiation der Gleichung (14) führt zu

$$\frac{dE}{dp} = 1/2\, k_t\, p^{-1} \log e \quad \text{und} \quad \Delta E = 1/2\, k_t \frac{\Delta p}{p} \log e\,.$$

Für 20 °C ergibt sich somit f_p zu 0,03 mV und für 70 °C zu 0,09 mV.

f_{El}:
Aus Vergleichsmessungen der Silber-Silberjodid-Elektroden wird der maximale Elektrodenfehler auf 0,1 mV geschätzt.

f_D:
Eine Abschätzung des Diffusionspotentials mit der Beziehung von Henderson [22] ergibt für Silberjodid im Temperaturbereich bis 70 °C ein Diffusionspotential von 10^{-8} V.

Durch die Zusammenfassung aller Einzelfehler erhält man als Maximalfehler für

20 °C: $\Delta E = 0{,}13 + 0{,}16 + 0{,}15 + 0{,}03 + 0{,}1 = 0{,}57$ [mV]

70 °C: $\Delta E = 0{,}13 + 0{,}18 + 0{,}15 + 0{,}09 + 0{,}1 = 0{,}65$ [mV].

G. Die EMK-Messungen im Autoklaven

1. Meßvorgang

Vor dem Einfüllen der Meßlösung wird der Autoklav druckdicht verschlossen und mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 100 Atm. gefüllt. Nach dem Ablassen des Drucks wird die Füllung noch zweimal wiederholt. Anschließend wird ca. 15 Minuten lang mit Wasserstoff gespült. In das im Autoklaven befindliche Quarzgefäß ragt ein Teflonschlauch, der durch die Einfüllöffnung eingeführt worden ist. Um den Teflonschlauch herum muß noch genügend Raum sein, um dem Spülgas den Austritt aus dem Autoklaven zu gestatten. Unter ständiger Wasserstoffspülung durch die Druckleitung wird die Meßlösung durch den Teflonschlauch aus dem Wägegefäß mittels Wasserstoff aus einer zweiten Wasserstoffflasche in das Meßgefäß übergedrückt. Zur Bestimmung der eingefüllten Lösungsmenge wird das Wägegefäß vorher und nachher gewogen. Nun wird unter weiterer Wasserstoffspülung der Teflonschlauch aus der Öffnung herausgezogen und diese dicht verschraubt. Der Druck steigt jetzt bis zum gewünschten Arbeitsdruck an. Dieser betrug im allgemeinen 30 bis 50 Atm. Anschließend wird der Thermostatenmantel hochgefahren und mit dem Deckel verschraubt. Aus Sicher-

heitsgründen wird dann der Thermostat durch eine seitliche Öffnung ständig mit Stickstoff gespült. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts (etwa 3 Stunden) wird mit den Messungen begonnen.
Erfahrungsgemäß stellte sich das Lösungsgleichgewicht des Wasserstoffs erst im Verlauf von 12 Stunden ein. Es wurde deshalb pro Tag nur eine einzige Temperatureinstellung vorgenommen,um mit Sicherheit im Zustand des Gleichgewichts zu messen. Sowohl die Geschwindigkeit der Einstellung als auch die Lage des Potentials waren von der Eintauchtiefe der Wasserstoffelektroden in die Meßlösung unabhängig, wie Versuche ergaben. Es wurde deshalb mit vollständig eingetauchten Elektroden gemessen.
Die Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Meßpunkten betrugen im allgemeinen ca. 20 °C. Wegen der Verwendung einer offenen Meßzelle war es nicht möglich, Messungen bei absteigender Temperatur vorzunehmen, da bei der Abkühlung der Wasserdampf überall im Autoklaveninnern kondensierte und damit die Konzentration der Jodwasserstoffsäurelösung in der Meßzelle nicht mehr bekannt war.

2. Elektrodeneffekte bei höheren Temperaturen

Bei den vorliegenden Messungen traten bei höheren Temperaturen bemerkenswerte Elektrodeneffekte auf. Im Bereich über 150 °C, in einem Fall sogar schon bei 124 °C, sank häufig die gemessene EMK von einem bisher konstanten Wert zuerst allmählich und dann immer schneller ab, bis sie nach 10 bis 20 Minuten ganz rasch auf Null zurückging. Die Silber-Silberjodid-Elektrode schien jetzt als Wasserstoffelektrode zu reagieren. Dieser Effekt trat unterhalb 200 °C unregelmäßig auf, so daß im allgemeinen eine der beiden Ag-AgJ-Elektroden noch voll intakt war. Erst bei Temperaturen um 200 °C ging diese Zerstörung der Ag-AgJ-Elektroden häufiger vor sich und betraf dann meist beide Elektroden.
Durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen eine Wasserstoffelektrode und eine Silber-Silberjodid-Elektrode wie bei der Präparation der Elektroden (allerdings nur zwei

Minuten) konnte die defekte Elektrode regeneriert werden. Danach stellte sich tatsächlich das ursprüngliche Potential mit einer nur geringen Abweichung von ca. 0,5 mV wieder ein. Allerdings begann der Zerstörungsprozeß nach etwa 20 Minuten wieder durch langsames Abfallen der EMK sichtbar zu werden und war dann in wenigen Minuten beendet. Die Haltbarkeitsdauer der regenerierten Elektroden hing (bei gleicher Stromstärke) von der Regenerationszeit ab. Diese Zeit kann nicht beliebig verlängert werden, da sich sonst die Änderung der Jodidkonzentration der Lösung stark bemerkbar macht.

Dieses Verhalten der Elektroden läßt sich möglicherweise so erklären, daß bei höheren Temperaturen eine lokale Wasserstoffelektrodenbildung an der Ag-AgJ-Elektrode merklich einsetzt. Auf der Elektrode werden lokale Ketten wirksam, in denen wegen der fehlenden Gegenspannung die Elektrodenreaktion nach Gleichung (12) abläuft und zwar bei positiver EMK im Sinne der Bildung von Silber aus Silberjodid. Das Elektrodenpotential fällt infolge verstärkter Wasserstoffelektrodenbildung am Silber weiter ab und bricht nach völligem Überzug der Silberjodidschicht mit Silber zusammen. Bei der elektrolytischen Regeneration wird Silber wieder in Silberjodid umgewandelt. Doch wird diese Umwandlung nie so vollständig sein, daß der Zerstörungsprozeß nicht von neuem beginnt. Gestützt wird diese Deutung durch die Messungen an den beiden Lösungen mit den höchsten Konzentrationen. Die gemessene EMK war in diesen beiden Fällen bei höheren Temperaturen negativ. Trotz tagelanger Versuchsdauer waren die Elektroden selbst bei Temperaturen von 200 °C stabil. Die lokale Elektrodenreaktion lief unter diesen Bedingungen immer im Sinne einer "Ausheilung der Silberzentren", also in Gleichung (12) von rechts nach links. Lietzke [32] hat beim System Silber-Silberchlorid schon auf eine lokale Wasserstoffelektrodenbildung an der Halogenidelektrode hingewiesen. Er berichtet von einer Erniedrigung des theoretisch zu erwartenden Potentials um einige mV bei 150 °C und bis zu 58 mV bei 250 °C. Greeley et al. [34] haben diesen Effekt ebenfalls diskutiert.

3. Meßergebnisse

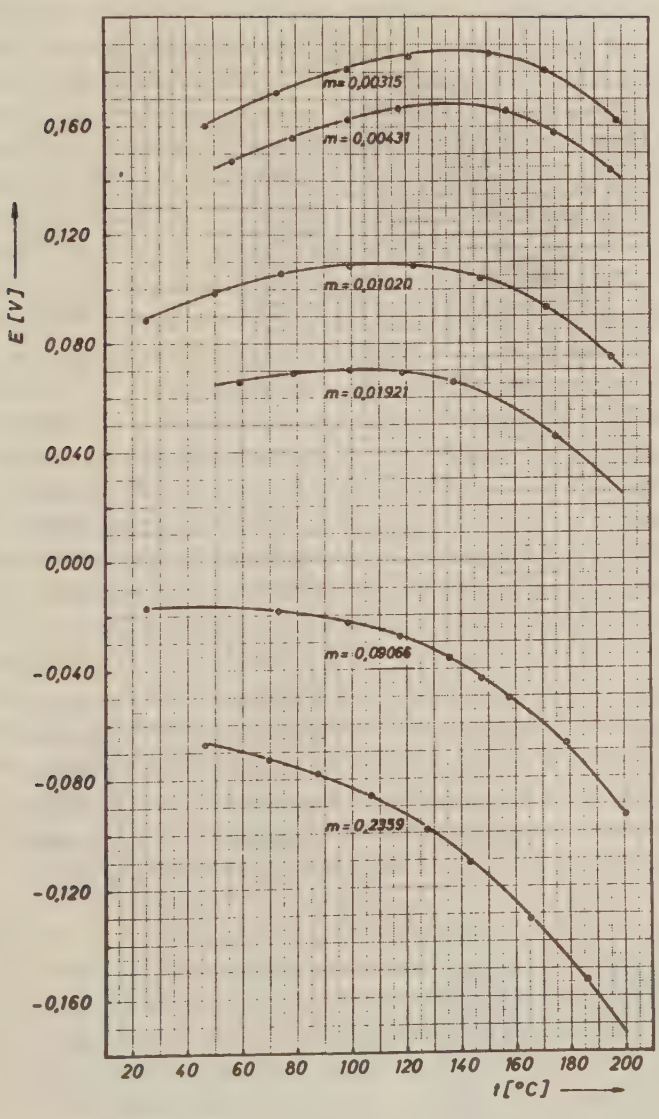

Abb. 4. EMK der Kette Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag
als Funktion von t

Tabelle 3

Ausgeglichene EMK-Werte der Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ zwischen 50 °C und 200 °C in Volt

m_{50}	E_{50}	m_{75}	E_{75}
0,00315	0,1624	0,00315	0,1738
0,00431	0,1447	0,00432	0,1550
0,01020	0,0990	0,01021	0,1059
0,01922	0,0650	0,01924	0,0686
0,09069	- 0,0163	0,09078	- 0,0184
0,2360	- 0,0670	0,2363	- 0,0742

m_{100}	E_{100}	m_{125}	E_{125}
0,00316	0,1821	0,00317	0,1869
0,00433	0,1630	0,00434	0,1680
0,01023	0,1090	0,01027	0,1085
0,01928	0,0703	0,01936	0,0688
0,09094	- 0,0227	0,09128	- 0,0307
0,2368	- 0,0382	0,2379	- 0,0967

m_{150}	E_{150}	m_{175}	E_{175}
0,00320	0,1870	0,00323	0,1791
0,00437	0,1671	0,00442	0,1580
0,01034	0,1040	0,01046	0,0914
0,01952	0,0613	0,01977	0,0458
0,09192	- 0,0450	0,09280	- 0,0645
0,2400	- 0,1159	0,2433	- 0,1417

m_{200}	E_{200}
0,00330	0,1609
0,00451	0,1405
0,01063	0,0706
0,02018	0,0241
0,09430	- 0,0934
0,2488	- 0,1735

Abb. 4 zeigt den Verlauf der gemessenen EMK-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur der Meßlösung. Da sich beim Erhöhen der Temperatur die Konzentration der Lösung durch Verdampfungsverluste laufend ändert, muß für die Ermittlung der Standardpotentiale die Konzentration für jede Temperatur korrigiert werden. Diese Konzentrationsänderung wurde unter der Annahme errechnet, daß reines Wasser verdampft und sich mit steigender Temperatur die Konzentration der Meßlösung ständig erhöht. Für Flüssigkeit und Gas stand ein Volumen von 430 ml zur Verfügung. Die Volumenausdehnung der Meßlösung wurde bei der Ermittlung des Gasvolumens berücksichtigt. Die Dichte des Wasserdampfes bei der jeweiligen Temperatur wurde aus "Handbook of Chemistry" [31] entnommen. In Abb. 4 sind bei den einzelnen Kurven die Anfangskonzentrationen vermerkt. Vor der Eintragung in das Diagramm wurden die einzelnen Meßwerte mit Hilfe der Beziehung (15) auf die Wasserstoffugazität 1 Atm. korrigiert.

In Tabelle 3 sind die EMK-Werte für ausgewählte Temperaturen in Abständen von 25 °C, wie sie aus den Kurven der Abb. 4 entnommen wurden, zusammen mit den entsprechenden Konzentrationen eingetragen.

Zur Berechnung der Standardpotentiale E_{ot} diente wieder die Beziehung (18). Zuerst wurde für ausgewählte Werte des Ionengrößeparameters a zwischen 0 und 8 Å für vier verschiedene Temperaturen die Standardabweichung σ der E_{ot}'-Werte von der Ausgleichsgeraden berechnet. In Abb. 5 sind diese Standardabweichungen gegen den Ionengrößeparameter aufgetragen. Wie man sieht, läßt sich daraus keine eindeutige Temperaturabhängigkeit dieses Parameters ableiten, umso weniger, wenn man noch die nicht eingetragene Streuung von σ berücksichtigt. Es läßt sich nur die Aussage machen, daß a für alle Temperaturen zwischen 4 und 6 Å liegt. Für die Rechnung wurde deshalb ein mittleres a von 5 Å angenommen. Dies steht auch im Einklang mit den auf Seite 27 mitgeteilten Ergebnissen und mit den Angaben von Lietzke [32], der bei der Kette $Pt(H_2)/HCl(m)$ [AgCl]/Ag im Temperaturbereich zwischen 25 und 250 °C

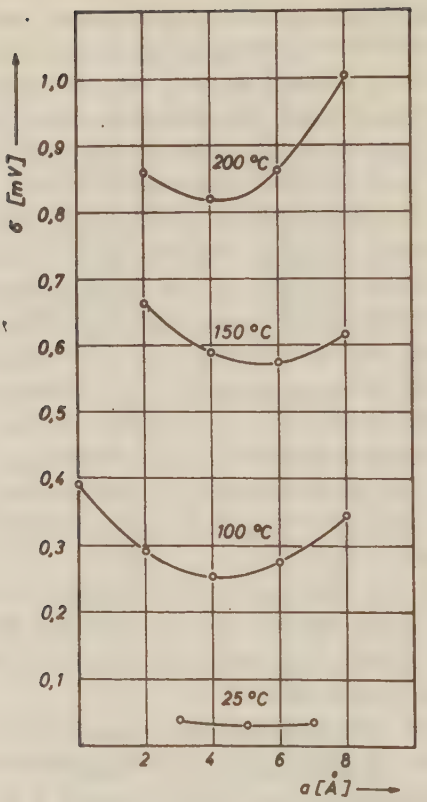

Abb. 5. Standardabweichung von E_{ot}' von der Ausgleichsgeraden als Funktion von a

a ebenfalls zu 5 Å annimmt. Die sich mit diesem Wert für den Ionengrößeparameter a aus Gleichung (18) ergebenden E_{ot}'-Werte sind zusammen mit den mittels Regressionsrechnung erhaltenen Ausgleichsgeraden als Funktion der Konzentration m in Abb. 6 eingetragen.
Die aus den Gleichungen der Ausgleichsgeraden ermittelten Werte für E_{ot} und C sind ebenso wie die Standardabweichung σ von E_{ot} in Tabelle 4 mitgeteilt.

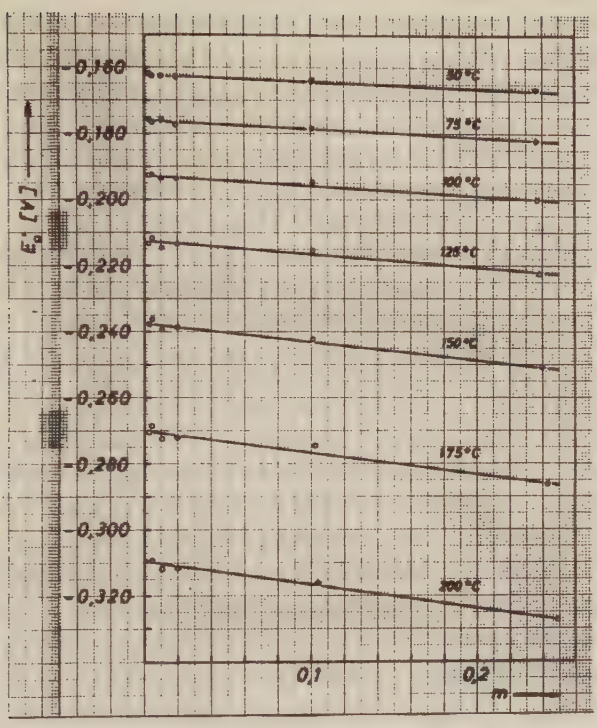

Abb. 6. Darstellung von E_{ot}' als Funktion der Konzentration für verschiedene Temperaturen

Tabelle 4
Standardpotentiale der Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ von 50 bis 200 °C

t [°C]	E_{ot} [Volt]	σ [mV]	C
50	- 0,1622	0,15	0,161
75	- 0,1760	0,22	0,185
100	- 0,1926	0,23	0,202
125	- 0,2125	0,59	0,260
150	- 0,2375	0,58	0,336
175	- 0,2700	0,75	0,364
200	- 0,3094	0,44	0,382

4. Fehlerabschätzung

Der Maximalfehler setzt sich wie bei der Fehlerbetrachtung auf Seite 30 folgendermaßen zusammen:

$$\Delta E = f_M + f_K + f_t + f_p + f_{El} + f_D \cdot$$

f_M:

Da die gemessenen Spannungen, wie Abb. 4 zeigt, zwischen + 170 und - 170 mV liegen, ergibt sich der Fehler, der aus der Abweichung des Normalelements folgt (siehe Seite 30), zu 0,05 mV. Der Brückenfehler beträgt maximal 0,02 mV.

f_K:

Für den relativen Analysenfehler und den Verdünnungsfehler gilt dasselbe wie auf Seite 31. Er ergibt sich zu $3{,}2 \cdot 10^{-3}$. Außerdem kommt noch der Fehler hinzu, der von der Unsicherheit der Bestimmung des freien Volumens im Autoklaven herrührt, in das die Flüssigkeit hineinverdampft. Dieses Volumen ist auf $\pm$ 3 ml genau bekannt. Bei einer durchschnittlichen Meßlösungsmenge von 70 g errechnet sich daraus bei 100 °C eine relative Konzentrationsänderung von $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ und bei 200 °C von $3{,}4 \cdot 10^{-4}$. Ein weiterer Konzentrationsfehler resultiert aus der Wanderung der Phasengrenze in der Druckleitung und beträgt etwa $1{,}5 \cdot 10^{-3}$.
Für 100 °C ergibt sich somit f_K zu 0,30 mV und für 200 °C zu 0,41 mV.

f_t:

Der Temperaturfehler ist im Bereich bis 100 °C vergleichbar mit dem Fehler bei den Messungen unter Atmosphärendruck und beträgt 0,1 mV. Da die Unsicherheit der Temperaturmessung bei 200 °C ca. 0,3 °C beträgt, erhöht sich bei dieser Temperatur der Temperaturfehler auf 0,3 mV.

f_p:

Die Fehlanzeige des verwendeten Manometers und der Ablesefehler betrugen zusammen etwa ± 0,5 Atm. Bei der Berechnung des Dampfdrucks der Meßlösung geht noch die Unsicherheit der Temperaturbestimmung ein. Daraus ergibt sich bei 100 °C ein Fehler von 0,04 Atm. und bei 200 °C von 0,112 Atm. Bei einem mittleren Wasserstoffpartialdruck von 30 bis 40 Atm. ergibt sich für 100 °C f_p zu 0,2 mV und für 200 °C zu 0,3 mV.

f_{El}:

Bei 100 °C läßt sich der Elektrodenfehler auf ca. 0,3 mV abschätzen. Wegen der bei höheren Temperaturen auftretenden Elektrodeneffekte ist eine Fehlerangabe in diesem Bereich nur schwer möglich. Die Ursache liegt darin, daß bei diesen Temperaturen in einigen Fällen eine der beiden Silber-Silberjodid-Elektroden zerstört wurde und damit die Möglichkeit, aus einem Vergleich der mit den zwei Elektrodenpaaren gemessenen EMK-Werte Rückschlüsse auf die Genauigkeit der Messungen zu ziehen, entfiel. Aus Messungen, bei denen beide Elektroden noch intakt waren, wird geschlossen, daß der Elektrodenfehler bei 200 °C nicht größer als 0,5 mV ist.

f_D:

Für die Abschätzung des Diffusionspotentials wird die Gleichung von Henderson [22] benützt. Wenn man diese Beziehung auf die galvanische Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ anwendet, so erhält man

$$f_D = -\frac{RT}{F}\,\frac{l_{Ag^+}\cdot m_{Ag^+} - l_{J^-}\cdot m_{J^-}}{l_{Ag^+}\cdot m_{Ag^+} + l_{J^-}\cdot m_{J^-}}\cdot \ln\left(1 + \frac{l_{Ag^+}\cdot m_{Ag^+} + l_{J^-}\cdot m_{J^-}}{l_{J^-}\cdot m_{J_o^-} + l_{H^+}\cdot m_{H_o^+}}\right)$$

Dabei bedeuten die l_{Ag^+}, l_{J^-}, l_{H^+} die Beweglichkeiten der entsprechenden Ionen. Für die Rechnung werden die Beweglichkeiten bei 25 °C verwandt [23], da sie bei höheren Temperaturen nicht bekannt sind. Dabei wird unterstellt,

daß sich durch die Temperaturerhöhung das Verhältnis derselben zueinander nicht wesentlich ändert.
Die Löslichkeit des Silberjodids bei 200 °C ist ebenfalls nicht bekannt. Bei 25 °C beträgt sie 10^{-8} Mol/l. Für die Abschätzung wird eine Zunahme der Löslichkeit auf 10^{-7} Mol/l bei 100 °C und auf 10^{-5} Mol/l bei 200 °C angenommen. Diese Annahme gründet sich auf die Löslichkeit von Silberchlorid, die bei 25 °C 10^{-5} Mol/l, bei 100 °C ca. $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l [27] und bei 200 °C ca. 10^{-3} Mol/l beträgt [11]. Eine ähnliche Abschätzung wurde von Lietzke aus der Löslichkeit des Silberchlorids für die des Silberbromids vorgenommen [45]. Die Konzentration der Jodwasserstoffsäure $m_{HJ} = m_{H_o^+} = m_{J_o^-}$ wird für die Rechnung zu 10^{-3} m angenommen. Der Unterschied zwischen Liter- und Kilogrammolarität sei für diese Abschätzung vernachlässigt.
Für 100 °C ergibt sich f_D zu $1 \cdot 10^{-3}$ mV und für 200 °C zu 0,13 mV.

Die Zusammenfassung aller Einzelfehler ergibt den Maximalfehler für 100 °C zu

$$\Delta E = 0{,}07 + 0{,}30 + 0{,}10 + 0{,}2 + 0{,}3 = 0{,}97 \text{ [mV]}$$

und für 200 °C zu

$$\Delta E = 0{,}07 + 0{,}41 + 0{,}30 + 0{,}3 + 0{,}5 + 0{,}13 = 1{,}71 \text{ [mV]}$$

Abb. 6 zeigt, daß die Abweichungen der Meßpunkte von den Ausgleichsgeraden weitgehend innerhalb dieser Fehlergrenzen liegen.

IV. Thermodynamische Funktionen des Systems $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$

A. Das Standardpotential

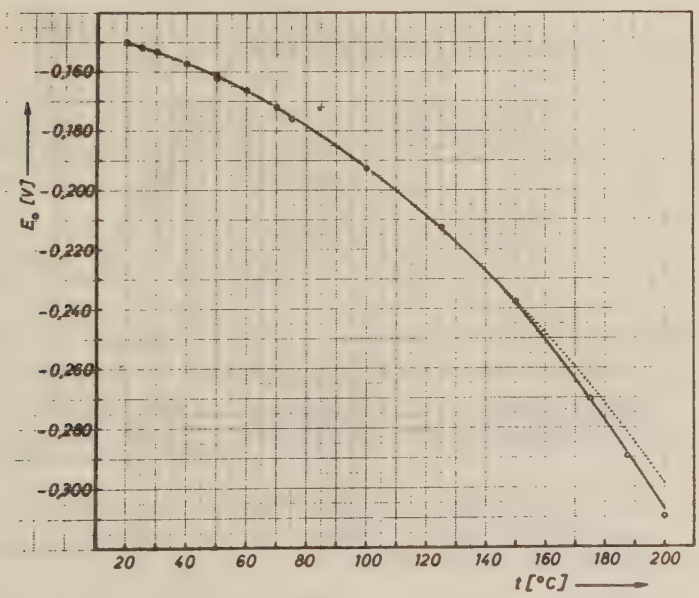

Abb. 7. Das Standardpotential der Silber-Silberjodid-Elektrode als Funktion der Temperatur

In Abb. 7 sind die Werte des Standardpotentials E_{ot} aus beiden Meßreihen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Durch quadratische Ausgleichsrechnung, bei der die einzelnen E_{ot}-Werte unter Berücksichtigung ihrer statistischen Fehler mit rechnerischen Gewichten versehen wurden, ergab sich folgende Beziehung:

$$E_{ot} = - 0{,}14590 - 1{,}696 \cdot 10^{-4}\ t - 2{,}934 \cdot 10^{-6}\ t^2\ [V] \ . \quad (19)$$

Diese Beziehung ist in Abb. 7 ebenfalls dargestellt und zwar von t = 20 °C bis t = 145 °C in durchgehendem Linien-

zug und ab t = 145 °C punktiert.
Die Abweichungen der berechneten E_{ot}-Werte ΔE_o von den Werten, die sich aus Gleichung (19) ergeben, sind in Abb. 8 eingezeichnet.

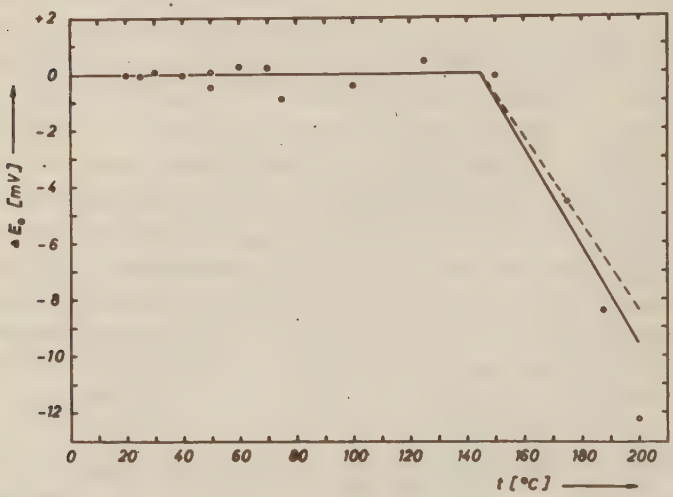

Abb. 8. Abweichungen der E_{ot}-Werte von der Ausgleichskurve

Bei der Betrachtung der Abb. 8 fällt auf, daß die ΔE_o - Werte ab 150 °C mit zunehmender Temperatur immer stärker systematisch nach einer Richtung abweichen. Da aus theoretischen Erwägungen die Temperaturabhängigkeit der Standard-EMK in Näherung einer quadratischen Beziehung folgt [24], liegt es nahe, daß dieser Abweichung eine Änderung des Energieinhalts des betrachteten Systems zugrunde liegt, die bei ca. 150 °C eintritt. Nachprüfungen haben ergeben, daß Silberjodid bei 144,6 °C eine Modifikationsänderung erfährt [28]. Die Umwandlungsenthalpie beträgt 6,15 kJ/Mol [29]. Es war nun zu überprüfen, ob die Abweichungen der E_{ot}-Werte von Gleichung (19) ab 150 °C auf diese Umwandlung zurückgeführt werden können.
Legt man für die Änderung der ΔE_o-Werte mit der Temperatur die Anfangssteigung der Abweichung bei t = 145 °C (gestri-

chelte Linie in Abb. 8) zugrunde, so ergibt sich

$$\frac{d(\Delta E_o)}{dT} = 0{,}15 \pm 0{,}01 \ [\mathrm{mV/Grad}].$$

Für die Temperaturabhängigkeit der EMK einer galvanischen Kette gilt folgende Beziehung[25]:

$$\Delta H = n_e F \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E\right). \qquad (20)$$

Die Änderung der Reaktionsenthalpie ΔH infolge der Umwandlung des Silberjodids bei der Umwandlungstemperatur $T_u = 145\ ^{o}C$ sei $\Delta\Delta H$. Dann gilt:

$$\Delta\Delta H = F \left[T_u \frac{\partial(E_I - E_{II})}{\partial T} - (E_I - E_{II})\right]. \qquad (21)$$

Dabei sei I die unterhalb T_u beständige Modifikation und II die oberhalb T_u beständige Modifikation. Bei der Umwandlungstemperatur selbst ist $E_I = E_{II}$. Damit ergibt sich durch Einsetzen der Zahlenwerte in Beziehung (21):

$$\Delta\Delta H = 96520 \cdot 418 \cdot 0{,}15 \cdot 10^{-3} = 6 \pm 0{,}5 \ [\mathrm{kJ}]$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der Umwandlungswärme von 6,15 kJ/Mol.
Um die Standard-EMK oberhalb 145 ^{o}C in einem größeren Bereich durch ein zusätzliches, in t lineares Glied wiedergeben zu können, wurde als mittlere Steigung der Abweichung 0,173 mV/Grad angenommen. Dies entspricht der ausgezogenen Linie zwischen t = 145 ^{o}C und t = 200 ^{o}C in Abb. 8. Die dieser Steigung entsprechende mittlere Umwandlungsenthalpie ergibt sich dann zu 7 kJ/Mol. Aus dem Verlauf der Molwärme von Silberjodid unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur läßt sich für den Temperaturbereich bis 200 ^{o}C ebenfalls eine mittlere Umwandlungsenthalpie von 7 kJ/Mol abschätzen [30]. Unter Berücksichtigung dieser mittleren Umwandlungsenthalpie kann man für den Temperaturverlauf von E_{ot} zwischen 20 und 200 ^{o}C schreiben:

$$E_o = -0{,}14590 - 1{,}696 \cdot 10^{-4}\, t - 2{,}934 \cdot 10^{-6}\, t^2 - 1{,}73 \cdot 10^{-4}\, (\tau - 145) \quad [\text{Volt}]. \qquad (22)$$

Dabei ist: $\tau = 145$ für $t \leqq 145\ ^{\circ}C$
$\tau = t$ für $t \geqq 145\ ^{\circ}C$.

Die ausgezogene Linie in Abb. 7 entspricht dieser Beziehung.
Zur Abschätzung des mittleren Fehlers f_{E_o} der Interpolationsformel (22) vergleicht man die statistischen Fehler σ der Einzelwerte in Tabelle 2 und Tabelle 4 mit den Abweichungen der E_o-Werte von Gleichung (22), die aus Abb. 8 entnommen werden können. Wie man sieht, sind diese Abweichungen von vergleichbarer Größe. Das bedeutet, daß die Darstellung der E_o-Werte durch eine quadratische Ausgleichsfunktion genügt und eine Erhöhung des Grades des Approximationspolynoms nicht gerechtfertigt ist. Aus dem Verlauf der σ-Werte und der ΔE_o-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich f_{E_o} im Bereich von 20 bis 200 $^{\circ}C$ abschätzen und formelmäßig darstellen durch:

$$f_{E_o} = \pm\, 0{,}03\ e^{0{,}017\, t} \quad [\text{mV}]\ . \qquad (23)$$

t ist dabei in $^{\circ}C$ einzusetzen.
Zu diesem mittleren Fehler kommt noch ein systematischer Fehler hinzu, der sich aus den Fehlerabschätzungen auf Seite 30 und Seite 40 zu 0,2 mV ergibt und im wesentlichen vom Fehler der Temperaturmessung und dem des Normalelements herrührt.

B. Aktivitätskoeffizienten der Jodwasserstoffsäure

Die Aktivitätskoeffizienten der Jodwasserstoffsäure in wässriger Lösung lassen sich mit der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung folgendermaßen darstellen:

$$-\log f_{\pm}(m) = \frac{A\, m^{1/2}}{1 + a\, B\, m^{1/2}} - C\, m + \log\,(1 + 0{,}036\, m). \qquad (24)$$

Mit einem temperaturunabhängigen Ionengrößeparameter a von 5 Å ergaben sich die in Tabelle 2 und Tabelle 4 aufgeführten Werte für den zweiten Parameter C. In Abb. 9

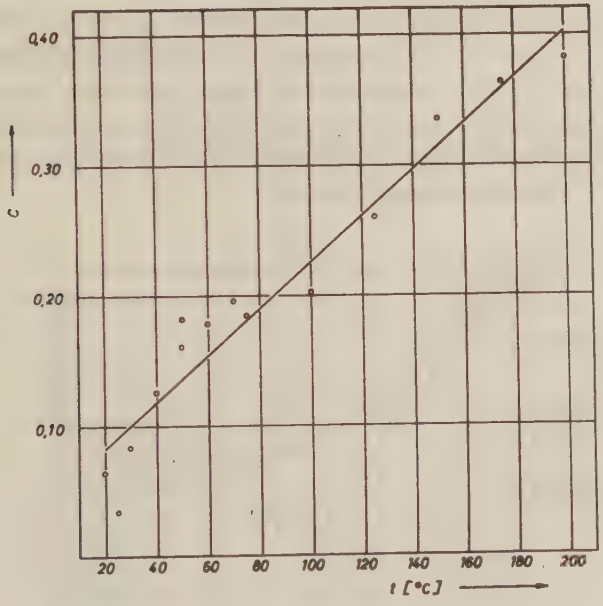

Abb. 9. Der Parameter C als Funktion der Temperatur

sind die Werte dieses Parameters als Funktion der Temperatur aufgetragen. Durch lineare Regressionsrechnung ergibt sich die ebenfalls eingezeichnete Gerade. Bemerkenswert ist, daß der Parameter C mit steigender Temperatur zunimmt. Greeley et al. [11] fanden bei der Kette $Pt(H_2)/HCl(m)[AgCl]/Ag$ im Temperaturbereich zwischen 25 und 275 °C bei a-Werten zwischen 4,3 und 20 Å eine Abnahme des Parameters C mit steigender Temperatur. Auf die Unterschiede im Ionengrößeparameter soll weiter unten kurz eingegangen werden.

Setzt man die zahlenmäßigen Ergebnisse in Gleichung (24) ein, so läßt sich im Temperaturbereich zwischen 20 und 200 °C und bis zur Konzentration von 0,24 m der mittlere Aktivitätskoeffizient der Jodwasserstoffsäure in wässriger Lösung wie folgt darstellen:

$$- \log f_{\pm}(m) = \frac{A\, m^{1/2}}{1 + 5\, B\, m^{1/2}} - (0{,}047 + 0{,}0018\, t)\, m + \log (1 + 0{,}036\, m) \,. \qquad (24a)$$

In Abb. 10 sind die gemessenen log $f_{\pm}$-Werte für die Temperaturen 50 °C und 150 °C zusammen mit den aus (24a) berechneten Kurven als Funktion der Wurzel aus der Konzentration dargestellt. Außerdem sind noch die Debye-Hückelschen Grenzgeraden eingetragen. Die Meßwerte stimmen mit den aus (24a) erhaltenen Kurven gut überein.

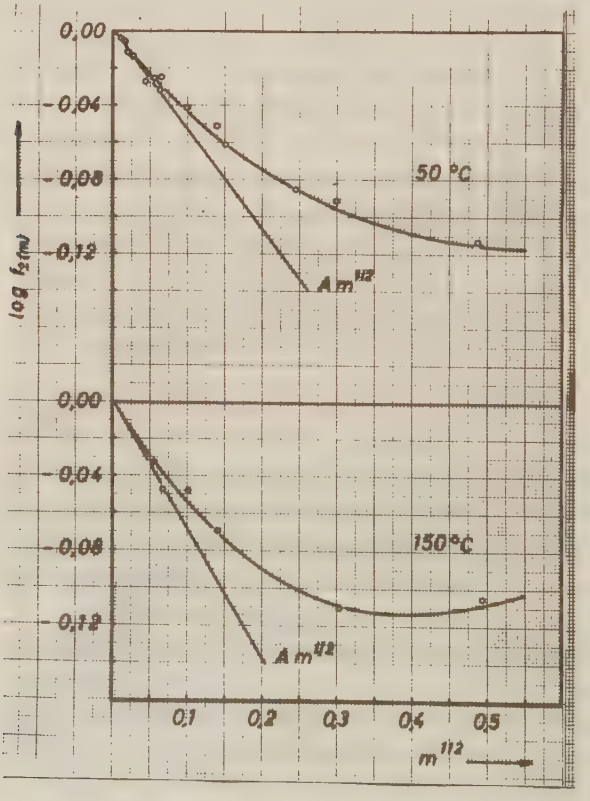

Abb. 10. log $f_{\pm}(m)$-Werte verdünnter HJ-Lösungen als Funktion von $m^{1/2}$

C. Diskussion

Die in dieser Untersuchung ermittelten Standardpotentiale der Silber-Silberjodid-Elektrode sind in Tabelle 5 zusammen mit den von Owen [38] und Lincke [33] gefundenen E_o-Werten zusammengestellt.

Tabelle 5
Das Standardpotential der Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ von 20 bis 200 °C

	E_o [mV]		
t [°C]	Gleichung (22)	Owen	Lincke
20	- 150,5 ± 0,24	- 150,6 ± 0,2	- 150,8
25	- 152,0 ± 0,25	- 152,2 ± 0,2	
30	- 153,6 ± 0,25	- 153,9 ± 0,2	- 154,0
40	- 157,4 ± 0,26	- 157,9 ± 0,2	- 157,9
50	- 161,7 ± 0,27		- 162,4
60	- 166,6 ± 0,28		- 167,3
70	- 172,2 ± 0,30		
100	- 192,2 ± 0,4		
125	- 213,0 ± 0,5		
150	- 238,2 ± 0,6		
175	- 271 ± 0,8		
200	- 307 ± 1,1		

Bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die Messungen an der Kette $Pt(H_2)/HJ(m)[AgJ]/Ag$ infolge der Instabilität der Jodwasserstoffsäure in ihrer Reproduzierbarkeit nicht an die Messungen an der Kette $Pt(H_2)/HCl(m)[AgCl]/Ag$ heranreichen können, ist die Übereinstimmung der Standardpotentiale in Tabelle 5 sehr zufriedenstellend.
Wie die Untersuchungen gezeigt haben, ist es bei weitgehendem Sauerstoffausschluß möglich, die vorliegende galvanische Kette direkt, d.h. in ungepufferter Lösung, zumindest im Temperaturbereich von 20 bis 70 °C auf ± 0,3 mV reproduzierbar zu messen.
Bei höheren Temperaturen scheinen die Meßwerte wegen der

auf Seite 33 ff. beschriebenen Tendenz zur lokalen Wasserstoffelektrodenbildung an der Silber-Silberjodid-Elektrode, die bei höherer Temperatur schneller abläuft, mit größeren Fehlern behaftet zu sein. Theoretisch wird diese Tendenz durch Erniedrigung des Wasserstoffpartialdrucks verringert. Für den interessierenden Konzentrations- und Temperaturbereich wäre aber eine Erniedrigung des Wasserstoffpartialdrucks weit unter eine Atmosphäre notwendig, um die Wasserstoffelektrodenbildung zu verhindern. Dies würde aber an die Genauigkeit der Druckmessung sehr hohe Anforderungen stellen.

Es ist nicht bekannt, ob die Silber-Silberjodid-Elektrode bei Temperaturen über 60 °C schon anderweitig untersucht worden ist. Deshalb können in diesem Bereich nur allgemeine Vergleiche mit der Silber-Silberchlorid- bzw. Silber-Silberbromid-Elektrode angestellt werden. Wie schon erwähnt, haben Greeley et al. [11] bei der Untersuchung der Ag-AgCl-Elektrode im Konzentrationsbereich zwischen 0,005 und 0,1 Mol/kg Lösungsmittel Werte für den Ionenparameter a angenommen, die zwischen 4 und 20 Å liegen. Die Autoren schlagen vor, den Parameter a in diesem Fall als rein adjustierbare Größe zu bezeichnen und keinen Zusammenhang mit dem Ionendurchmesser zu fordern. Dieselben Autoren haben ihre Messungen bis zur Konzentration von 1 Mol/kg Lösungsmittel erweitert. Zur Anpassung der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung an die Meßwerte im gesamten Konzentrationsbereich mußten sie Gleichung (24) um ein in m quadratisches Glied erweitern [12]. Die Methode von Bates und Bower zur Ermittlung des Ionengrößeparameters ergab nun bei allen Temperaturen ein a von 4 ± 1 Å. Offenbar ist es aber in diesem Konzentrationsbereich erst recht nicht möglich, dem Parameter a den physikalischen Sinn eines Ionendurchmessers zu geben, da die Voraussetzungen der Debye-Hückel-Theorie nicht mehr erfüllt sind.

Auch bei den vorliegenden Messungen hat sich der Parameter a als temperaturunabhängig erwiesen. Für die untersuchten Jodwasserstoffsäurekonzentrationen zwischen 0,001 und 0,24 Mol/kg Lösungsmittel und im Temperaturbereich zwischen 20 und 200 °C ergab er sich zu 5 ± 1 Å in guter Übereinstim-

mung mit den Ergebnissen von Greeley [12]. Die Darstellung des mittleren Aktivitätskoeffizienten mit der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung (24a) gibt zwar die erhaltenen Meßwerte im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut wieder. Trotzdem ist die Anwendung dieser Gleichung im gesamten Konzentrationsbereich dann, wenn der Parameter a nur als adjustierbare Größe behandelt werden kann, die keinen physikalischen Sinn hat, wie es sich bei den prinzipiell genaueren und auch umfangreicheren Messungen der Kette $Pt(H_2)/HCl(m)\,[AgCl]/Ag$ ergeben hat [11], nur noch aus historischen Gründen zu rechtfertigen.
Abschließend seien in Tabelle 6 noch die Standardpotentiale der Ag-AgCl-, der Ag-AgBr- und der Ag-AgJ-Elektrode für einige ausgewählte Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 6
Standardpotentiale der Silber-Silberhalogenid-Elektroden

	E_o [Volt]		
t[°C]	Ag-AgCl Greeley [11]	Ag-AgBr Towns [45]	Ag-AgJ diese Arbeit
25	+ 0,2224	+ 0,0712	- 0,1520
100	+ 0,1600	+ 0,018	- 0,192
150	+ 0,1033	- 0,032	- 0,238
200	+ 0,035	- 0,094	- 0,307

Die Differenzen der verschiedenen Elektrodenpotentiale in Tabelle 6 entsprechen dem Standardpotential der folgenden Reaktion:

$$AgX' + HX'' = AgX'' + HX' .$$

Dabei sind für X' und X'' die Symbole der jeweiligen Halogenid-Ionen einzusetzen. So ergeben sich beispielsweise als Differenz zwischen der Ag-AgCl- und der Ag-AgBr-Elektrode bei 25 °C 0,151 Volt und bei 200 °C 0,129 Volt. Die entsprechenden Differenzen der Ag-AgCl- und der Ag-AgJ-Elektrode nehmen von 0,374 Volt bei 25 °C auf 0,342 Volt bei 200 °C ab.

Literaturverzeichnis

1) Åkerlöf G. C., H. J. Oshry, J. Amer. chem. Soc. 72, 2844 (1950)
2) Anderson N. J., Dissertation, University of Chicago (1934)
3) Bates R. G., S. F. Acree, J. Res. nat. Bur. Stand. 30, 129 (1943)
4) Bates R. G.: Electrometric pH-Determinations, New York: John Wiley and Sons 1954, Seite 167
5) Bates R. G., ibid., Seite 205
6) Bates R. G., V. E. Bower, J. Res. nat. Bur. Stand. 53, 283 (1954)
7) Carmody W. R., J. Amer. chem. Soc. 54, 188 (1932)
8) Debye P., E. Hückel, Physik. Z. 24, 185 (1923)
9) Gelbach R. W., J. Amer. chem. Soc. 55, 4857 (1933)
10) Gerke R. H., J. Amer. chem. Soc. 44, 1648 (1922)
11) Greeley R. S., W. T. Smith, R. W. Stoughton, M. H. Lietzke, J. Phys. Chem. 64, 652 (1960)
12) Greeley R. S., W. T. Smith, M. H. Lietzke, R. W. Stoughton, J. Phys. Chem. 64, 1445 (1960)
13) Güntelberg E., Z. physik. Chem. 123, 199 (1926)
14) Harned H. S., S. N. Douglas, J. Amer. chem. Soc. 48, 3095 (1926)
15) Harned H. S., R. W. Ehlers, J. Amer. chem. Soc. 54, 1350 (1932)
16) Harned H. S., T. R. Paxton, J. Phys. Chem. 57, 531 (1953)
17) Hills G. J., D. J. G. Ives, Nature 163, 997 (1949)
18) Hückel E., Physik. Z. 26, 93 (1925)
19) Kirkwood J. G., J. C. Poirier, J. Phys. Chem. 58, 591 (1954)
20) Kortüm G., Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1957, Seite 153 ff.
21) Kortüm G., ibid., Seite 155
22) Kortüm G., ibid., Seite 257
23) Kortüm G., ibid., Seite 218
24) Kortüm G., ibid., Seite 251
25) Kortüm G., ibid., Seite 249
26) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. Berlin: Springer 1959, II, 6, Seite 666

27) Landolt-Börnstein, ibid., 2 b, Seite 3-169
28) Landolt-Börnstein, ibid., 2, Seite 234
29) Landolt-Börnstein, ibid., 4, Seite 242
30) Landolt-Bornstein, ibid,, 4, Seite 514
31) Lange A. L.: Handbook of Chemistry, 10. Aufl. New York: McGraw-Hill 1961, Seite 1464
32) Lietzke M. H., Report ORNL-1741 (1954)
33) Lincke G., Diplomarbeit, Universität Tübingen (1957)
34) Lux H.: Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, 2. Aufl. München: J.F. Bergmann 1949, Seite 111
35) Mayer J. E., J. Chem. Phys. 18, 1426 (1950)
36) Münster A., Statistische Thermodynamik kondensierter Phasen, Handbuch der Physik, 1. Aufl. Berlin: Springer 1962, XIII, Seite 369 ff.
37) Noyes A. A., E. S. Freed, J. Amer. chem. Soc. 42, 476 (1920)
38) Owen B. B., J. Amer. chem. Soc. 57, 1526 (1935)
39) Pearce J. N., A. R. Fortsch, J. Amer. chem. Soc. 45, 2852 (1923)
40) Roberts E. J., J. Amer. chem. Soc. 52, 3877 (1930)
41) Robinson R. A., J. Amer. chem. Soc. 57, 1161 (1935)
42) Roychoudhury R. N., Ch. F. Bonilla, J. Electrochem. Soc. 103, 241 (1956)
43) Swinehart D. F., J. Amer. chem. Soc. 74, 1100 (1952)
44) Taylor A., J. Amer. chem. Soc. 38, 2295 (1916)
45) Towns M. B., R. S. Greeley, M. H. Lietzke, J. Phys. Chem. 64, 1861 (1960)
46) Wittig F. E., G. Kemeny, Chemie-Ingenieur-Technik 32, 685 (1960)
47) Zurmühl R.: Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, 2. Aufl. Berlin: Springer 1957, Seite 334 ff.

Herrn Professor Dr. W. R e n t s c h l e r ,
Direktor des Instituts für Physik und Meteorologie
der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim,
danke ich für die Möglichkeit, einen Teil der experimentellen Arbeit in seinem Institut durchführen zu können. Durch sein Entgegenkommen war es mir stets möglich, nach Bedarf in Tübingen zu sein.

Für wertvolle Hinweise und Diskussionen bin ich
Herrn Dozent Dr. H. M a u s e r im Institut für
Physikalische Chemie der Universität Tübingen zu
Dank verpflichtet.

Den Mechanikermeistern, Herrn S. R e s c h und Herrn
A. B e i ß w e n g e r danke ich herzlich für die
sorgfältige Ausführung der Arbeiten bei der Herstellung
der Meßapparaturen.

Lebenslauf

Am 21. Juli 1932 wurde ich als Sohn des Betriebsleiters Friedrich Häußermann und seiner Ehefrau Martha geb. Prehl in Neustadt/Orla geboren.
Von 1939 bis 1943 besuchte ich die Volksschule in Rehau in Bayern. 1943 trat ich in die Oberrealschule für Jungen in Hof/Saale ein und legte dort 1952 das Abitur ab.
Anschließend war ich als Volontär in den Firmen Lederfabrik Ernst Linhardt, Rehau, und Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein, tätig.
Im Wintersemester 1954/55 begann ich das Studium der Chemie und Physik an der Universität Tübingen und bestand 1957 die Vorprüfung zur Diplomprüfung in Chemie. 1959 legte ich die Diplomprüfung ab und reichte 1960 meine Diplomarbeit ein, die ich unter Anleitung von Herrn Dozent Dr. K. Brodersen im Chemischen Institut der Universität Tübingen angefertigt hatte.
Seitdem bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Physik und Meteorologie der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim tätig.
Im Herbst 1960 konnte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Kortüm meine Doktorarbeit beginnen.
Ich bin verheiratet und habe zwei Töchter.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:
G. Kortüm, H. Mauser (Physikalische Chemie),
K. Brodersen, W. Rüdorff (Anorganische Chemie),
H. Hellmann, G. Wittig (Organische Chemie),
A. Butenandt (Physiologische Chemie),
W. Braunbek, W. Kossel, H. Krüger, G. Möllenstedt (Physik),
H. Hölder, O. Schindewolf, R. Schönenberg (Geologie).

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen